



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

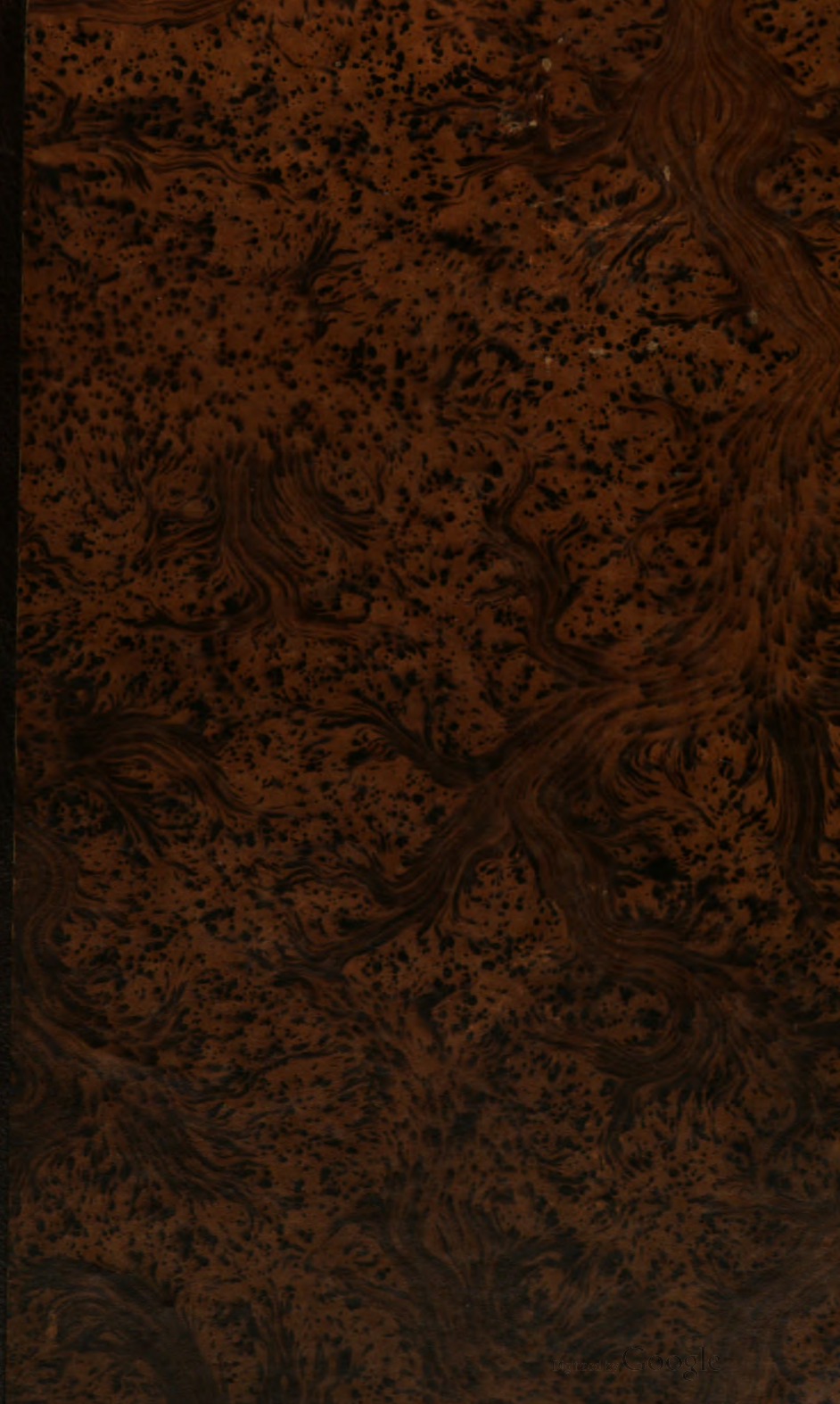
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>













# HANDBUCH

DER

# C H E M I E

VON

## LEOPOLD GMELIN,

Dr. d. Med. u. Phil.; Großh. Bad. Geh. Hofrath; ord. Prof. d. Medicin u. Chemie an der Universität zu Heidelberg; ordentl. Mitgl. d. Gesellsch. f. Naturwissenschaft. u. Medic. zu Heidelberg; d. Gesellsch. f. Naturw. in Marburg, d. naturf. Ges. in Halle u. d. Ges. f. Mineral. in Dresden; corresp. Mitgl. d. kön. Akad. d. Wissensch. in Berlin, d. kön. Akad. d. Wiss. in München, d. ksa. Akad. d. Med. in Paris, d. kön. Ges. der Wiss. in Göttingen, der Leop. Carol. Akad. der Naturf., d. Gioenischen Akad. der Naturw. in Catania, d. Soc. méd. d'émulation u. d. Soc. de Chimie médicale in Paris, d. Ges. f. Med. u. Naturw. in Jassy, d. Niederrhein. Ges. f. Natur- und Heilkunde in Bonn, d. Ges. f. Naturw. in Freiburg, d. Seidenberg'schen naturf. Ges. in Frankfurt und der Wettren'schen Ges. f. Naturk. in Hanaa; Ehrenmitgl. d. k. k. Ges. d. Ärzte in Wien, d. Vereins Großh. Bad. Medicinalbeamter f. Statistikenkunde, d. Frankfurter Ges. f. nützliche Künste, der Soc. d. Sc. physiques chimiques zu Paris, d. naturf. Ges. des Oesterlandes, d. naturw. Vereins in Hamburg, d. Apothekervereins im Großh. Baden u. im nördl. Deutschland, d. pfälz. Ges. f. Pharmacie u. Technik, d. pharm. Ges. zu Petersburg u. s. w.

## DRITTER BAND,

DUCTILE UNEDLE SCHWERE METALLE UND EDLE METALLE.



---

VIKRATE UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE.

---

**HEIDELBERG.**

UNIVERSITÄTS- BUCHHANDLUNG VON KARL WINTER.

1844.



## Inhalt des dritten Bandes.

---

	Seite
Capitel 28. Zink . . . . .	1
„ 29. Kadmium . . . . .	49
„ 30. Zinn . . . . .	63
„ 31. Blei . . . . .	100
„ 32. Eisen . . . . .	172
„ 33. Kobalt . . . . .	297
„ 34. Nickel . . . . .	332
„ 35. Kupfer . . . . .	372
„ 36. Quecksilber . . . . .	467
„ 37. Silber . . . . .	590
„ 38. Gold . . . . .	654
„ 39. Platin . . . . .	698
„ 40. Palladium . . . . .	771
„ 41. Rhodium . . . . .	790
„ 42. Iridium . . . . .	800
„ 43. Osmium . . . . .	819

---





## ACHT UND ZWANZIGSTES CAPITEL.

# Z I N K.

- BRACMAN de mineris Zinci. *Opusc.* 2, 209.  
 DE LASSONNE. *Crell chem. Journ.* 8, 165 u. 5, 59.  
 A. VOGEL. *Schiv.* 11, 408.  
 SCHINDLER. *Mag. Pharm.* 31, 167; 36, 48.  
 WACKENRODER. *Ann. Pharm.* 10, 63; 11, 151; 42, 348. — *N. Br. Arch.* 18, 133.  
 KANE. *Ann. Chim. Phys.* 72, 290.

### *Spiauter, Zinc, Zincum.*

**Geschichte.** Der Galmel, *Cadmia*, nicht das reine Metall, war schon den alten Griechen, als zur Bereitung des Messings dienend, bekannt. PARACELSUS erwähnte zuerst des Zinks, welches, schon seit längerer Zeit aus dem Morgenlande zu uns gebracht, erst seit der Mitte des 18. Jahrhunderts in Europa dargestellt wird.

**Vorkommen.** Als Zinkoxyd; als kohlen-saures Zinkoxyd; als Schwefelzink; als schwefelsaures Zinkoxyd; als Alaunerde-Zinkoxyd; als kiesel-saures Zinkoxyd; als Eisenoxyd-Zinkoxyd und als kohlen-saures Kupferoxyd-Zinkoxyd.

**Darstellung.** 1. Man erhitzt natürliches kohlen-saures oder kiesel-saures Zinkoxyd; durch vorhergehendes Rösten von Kohlensäure und Wasser befreit, oder Zinkoxyd, welches durch längeres Rösten des Schwefelzinks erhalten worden ist, oder Zinkoxyd, welches sich beim Schmelzen anderer Erze im obern Theil des Schachtofens sublimirt hat, mit ungefähr  $\frac{1}{2}$  Kohlenpulver gemengt, in thönernen oder eisernen Retorten oder retortenartigen Gefäßen bis zum schwachen Weißglühen, wo das reducirte und verdampfende Zink sich im kälteren Theile des Apparats verdichtet. — In Schlesien erhitzt man das Gemenge von Zinkoxyd und Kohle oder Kooke in 3 Fuß langen,  $1\frac{1}{2}$  Fuß hohen Müffeln, von welchen 6 (je 3 neben einander) in einem gemeinschaftlichen Ofen liegen. Das sich entwickelnde Gemenge von Kohlenoxydgas und Zinkdampf geht aus dem obern vordern Theile der Müffel durch einen knieförmigen erst horizontalen, dann nach unten gerichteten Canal, aus dessen unterer Oeffnung das verdichtete Zink herabtröpfelt. Mit dem Kohlenoxyd-gase entweicht ein Theil des Zinkdampfes nebst Kadmiumdampf unverdichtet, und verbrennt an der Luft zu den *schlesischen Zinkblumen*. — Im Lüttichschen dienen thönerne Röhren, in einer Reihe neben einander gelagert. Das sich in ihrem vordern

Ende verdichtende Zink wird in flüssigem Zustande von Zelt zu Zelt herausgekratzt. — In England befinden sich mehrere, im Kreise gestellte gusseiserne Tiegel in einem gemeinschaftlichen Ofen. Durch ihren Boden geht ein oben und unten offenes Rohr. Nachdem sie so weit mit dem Gemenge gefüllt sind, dass die obere Mündung des Rohrs noch frei bleibt, werden sie mit einem Deckel gut verschlossen und erhitzt. Das Zink tröpfelt aus dem Theile des Rohrs, welches aus dem Boden des Tiegels nach unten hervorragt, herab. Dieses ist eine *Destillation per descensum*. — 2. Bei Goslar wird das Zink gelegentlich beim Ausschmelzen zinkischer Bleierze erhalten; hier verdichten sich die Zinkdämpfe oberhalb des Schmelzraums, und fließen auf einem schiefen Steine, dem *Zinkstuhl*, aus dem Schachtlofen ab. — Das gewonnene Zink wird in eisernen Kesseln geschmolzen und in Tafeln gegossen.

Das käufliche Zink kann Kohle, Schwefel, Mangan, Arsen, Antimon, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer halten. Auch Uran wird genannt, doch wurde vielleicht Kupfer dafür angesehen. Die Kohle ist nach WACKENRODER in Gestalt von Kohlensplintern darin enthalten, nach GARN, BRUNELIUS und SCHINDLER als Kohlenstoffzink. — Oeständisches Zink hält nur 0,48 Proc. Blei und 0,24 Proc. Eisen. BONNET. — Schlesiendes hält viel Kadmium, ausserdem Kohle, Blei, Eisen und sehr wenig Kupfer. WACKENRODER, JAKSEN. — Zinn fanden HOUTON-LABILLARDIERE und G. BARRUEL (*Compt. rend.* 14, 724; auch *J. pr. Chem.* 26, 383) in mehreren Zinksorten. — 8 Sorten österreichischen Zinks lieferten WITTEIN (*Repert.* 55, 193) die Resultate a, b, c; unter d analysirte JACQUELAIN (*Compt. rend.* 14, 686; auch *J. pr. Chem.* 26, 298) ein käufliches Zink aus nicht genannter Quelle.

	a	b	c	d
Zn	96,27	99,05	98,76	99,170
Pb	3,33	0,27	0,91	0,695
Cd	0,30	0,23	0,16	
Fe	0,10	Spur	0,17	0,142
C				0,003
	100,00	99,55	100,00	100,000

Beim Auflösen des käuflichen Zinks in verdünnter Schwefelsäure bleibt ein schwarzes Pulver. Dieses beträgt beim schlesischen Zink 2 Procent, und besteht aus Schwefelblei und Kohlensplintern WACKENRODER. — A. VOGEL fand in diesem schwarzen Pulver Kohle, Schwefel, Blei und Eisen; JACQUELAIN fand Kohle, Blei und Eisen; denselben Rückstand, nur ärmer an Blei, erhielt er bei der Destillation des Zinks in einem Strom von Wasserstoffgas. — G. BARRUEL erhielt durch Reduction des beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure bleibenden Pulvers im Kohlentiegel eine Legirung, welche 58,6 Proc. Zinn, 34,5 Blei, 5,5 Schwefel und Spuren von Eisen und Mangan enthielt.

**Reinigung.** 1. Man destillirt das Zink 1- oder 2-mal, entweder in einer irdenen Retorte (deren Hals sich leicht durch sublimirtes Zink verstopft) oder in einem irdenen oder eisernen Tiegel, in dessen Boden eine oben und unten offene, bis in den obern Theil desselben ragende, Röhre eingekittet ist, während der Tiegel von oben gut verschlossen ist. — WITTEIN (*Repert.* 61, 220) bringt in eine nicht beschlagene kessische Retorte, welche 24 bis 30 Unzen Wasser fasst, 4 Pfund verkleinertes Zink, erhitzt sie allmählig im mit einem 6 Fufs hohen Dom versehenen Windofen, und kratzt, sobald nach 1 bis 1½ Stunden die Destillation beginnt, mittelst eines gekrümmten Eisendraths das im Retortenhalse verdichtete, noch flüssige Zink in eine darunter stehende, mit Wasser gefüllte Schale. Bei nicht flüssigem Auskratzen verstopft sich der Hals mit festem Zink; ist der Hals zu kurz, so verbrennt Zink. So erhält man 3¼ Pfund destillirtes Zink, noch Kadmium haltend; in der Retorte



bleibt ein grünelbes Pulver. — JACQUELAIN (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 199) destillirt das Zink in einem Strom Wasserstoffgas. Er entwickelt dieses in einer Woulfeschen Flasche, aus gereinigter Schwefelsäure, Zink und Wasser, leitet es zuerst durch Kallilauge, dann durch 2 Chlorcalciumröhren, dann in eine glühende Porcellanröhre, welche längliche Schüsseln oder Schiffchen von Porcellan mit Zink enthält, und aus dieser durch eine knieförmige Röhre in Vitriolöl. Das Zink setzt sich im kältern Theil der Porcellanröhre an. (Eben so lässt sich Antimon und Kadmium destilliren.) — Die Destillation bewirkt jedoch keine vollständige Reinigung, besonders nicht von den flüchtigeren Metallen, wie Kadmium und Blei, und nach BERZELIUS und DULONG (*Ann. Chim. Phys.* 15, 388) enthält das destillirte Zink dieselben Unreinigkeiten wie zuvor.

2. Man rührt unter schmelzendes Zink wiederholt mittelst eines Holzstabes Schwefel oder mit Fett gemengten Schwefel, welcher die fremdartigen Metalle vorzugsweise in Schwefelmetalle verwandelt. Je heftiger man umrührt, desto besser wird das Zink gereinigt, doch lässt es sich auf diese Weise nicht von allem Eisen und Blei befreien. BONNET, SCHWABE (*Ann. Pharm.* 9, 184).

3. Man gießt geschmolzenes käufliches Zink sehr heiss in einen hoch mit Wasser gefüllten Eimer, und es möglichst fein zu granuliren, schichtet 1 Th. dieses gekörnten Zinks mit  $\frac{1}{4}$  Th. Salpeter in einem Tiegel, so dass sich zu oberst und zu unterst etwas überschüssiger Salpeter befindet, und erhitzt im Ofen, bis lebhaftere Entzündung eingetreten ist, worauf man den Tiegel herausnimmt, die Schlacke abhebt, und das Zink ausgießt. Dasselbe ist frei von Arsen und Eisen. MAILLET (*J. Pharm.* 27, 625).

4. Um völlig reines Zink zu erhalten, hat man völlig gereinigtes Zinkoxyd mit Kienrufs (oder Kohle) in einer Retorte zu destilliren und es von der etwa beigemischten Kohle durch nochmalige Destillation zu befreien. Doch bietet diese Destillation im Kleinen viele Schwierigkeiten dar.

**Prüfung.** Das sich beim Auflösen in verdünnter reiner Schwefelsäure entwickelnde Wasserstoffgas, durch Lösungen von Blei-, Silber- oder Gold-Salzen geleitet, darf keine Fällungen bewirken; diese würden auf Schwefel- oder Arsen-Gehalt deuten; es darf keine Arsenflecken geben und, durch eine glühende Röhre geleitet, kein Arsen absetzen, vgl. (II, 693); rauchende Salpetersäure, durch welche das Gas geleitet wurde, muss auf dem Wasserbade völlig verdunsten; Schwefel, Arsen oder Antimon würden als Säuren zurückbleiben. — Beim Auflösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure darf kein Rückstand bleiben. Die erhaltene schwefelsaure Lösung, mit Schwefelsäure übersättigt, darf mit Hydrothiongas keinen Niederschlag geben (Kadmium, Kupfer, Zinn). Zink, in dieselbe gebracht, darf daraus kein Metall niederschlagen (Kadmium, Zinn, Kupfer). Der Niederschlag, welchen in der schwefelsauren Lösung Kali erzeugt, muss sich in einem Ueberschuss desselben vollständig wieder lösen (Eisenoxyd, Kupferoxyd und Kadmiumoxyd würden zurückbleiben). Die Lösung des Zinks in Salpetersalzsäure darf salzsauren Baryt nicht fällen, muss also frei von Schwefelsäure sein.

**Eigenschaften.** Krystallisirt in langen regelmässig 6seitigen Säulen. NÖGGERATH (*Pogg.* 39, 324). Nach früheren Angaben in 4seitigen Säulen und Nadeln; Zink, welches 3 bis 4 Proc. Eisen enthält, fanden LAURENT u. HOLMS (*Ann. Chim. Phys.* 60, 333) in den Rissen der irdenen Röhren, worin es destillirt wurde, in rhombischen Säulen angeschossen. — Von großblättrigem Gefüge. Mittelmässig hart, lässt sich schwierig feilen, gibt, nach dem Schmelzen gebogen, ein schwächeres Geräusch, als das Zinn. Zerspringt bei zu heftigen Hammerschlägen nach der Richtung der Blätterdurchgänge; lässt sich durch behutsamen

Druck, wobei es sein krystallisches Gefüge verliert, völlig ductil machen, und dann in dünne Platten und in Drath ausdehnen. Zeigt nach HOBSON u. SYLVESTER (*Gith.* 24, 404) die größte Streck- und Dehnbarkeit bei 100 bis 150°. ist dagegen bei 205° so spröde, dass man es in einem Mörser zu Pulver stoßen kann. Daher wird das in Tafelform gegossene Zink, in einer kochenden Salzlösung erhitzt, in das Walzwerk gebracht, um Zinkblech zu erhalten. Will man es dagegen pulvern, so gießt man es geschmolzen in einen stark erwärmten Tiegel, und reibt die flüssige Masse mit einer eisernen Keule bis zum Erstarren stark durch einander. BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 34, 85). — Spec. Gew. des nach dem Schmelzen erstarrten künstlichen 6,861 BRISSON, des gereinigten 6,9154 KARSTEN; des gewalzten künstlichen 7,1908 BRISSON. Das Zink ist bläulich grauweiß, stark glänzend. Es schmilzt nach BLACK bei 260°, nach MORVEAU bei 374°, nach DANIELL bei 412°, und siedet in der Weisßglühhitze. Beim Erstarren nach dem Schmelzen zieht es sich stark zusammen. MARX.

Atomgewicht. 32,36 BREZELIUS; 33,09 JACQUELAIN.

#### Verbindungen des Zinks.

#### Zink und Sauerstoff.

##### A. Zinksuboxyd?

Das Zink überzieht sich bei der gewöhnlichen Temperatur an der Luft mit einer dünnen grauen Haut, welche die weitere Oxydation des darunter liegenden Metalls abhält; oben schmelzendes Zink oxydirt sich noch schneller zu einem grauen Pulver, welches jedoch bald zu weißem Oxyd wird. — BREZELIUS sieht diese graue Materie als ein Suboxyd an, PROUST, DAVY und A. VOGEL als ein Gemeng von Metall und Oxyd.

##### B. Zinkoxyd. $ZnO$ .

Das *Rothzinkerz* ist ein Gemeng von 88 Th. Zinkoxyd und 12 Manganoxydoxydul.

**Bildung** 1. Zink, bis zum Glühen an der Luft erhitzt, verbrennt mit blendender, bläulicher und grünlicher Flamme zu Zinkoxyd, welches theils im Tiegel bleibt, theils sich erhebt, und dann in großen Flocken niederfällt; *Zinkblumen*, *Flores Zinci*, *Lana philosophica*, *Nihium album*. Wenn es einmal brennt, so fährt es auch nach dem Herausnehmen des Tiegels aus dem Feuer zu brennen fort, bis es völlig in Oxyd verwandelt ist, wenn man beständig umrührt und das gebildete Oxyd beseitigt. SEMENZINI. Nur gerade bis zum Schmelzen erhitztes Zink verwandelt sich an der Luft allmählig erst in Suboxyd, dann in Oxyd. — 2. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt das Zink in trockner Luft blank. Bei Gegenwart von Wasser bildet es Oxydhydrat, und, wenn zugleich Kohlensäure vorhanden ist, gewässertes basisch-kohlensaures Oxyd. Befindet sich das Zink unter einer mit Wasser gesperrten Glocke, welche von Kohlensäure befreite Luft enthält, so wird es behauet, und läuft durch Bildung von Oxydhydrat weißgrau an. Befindet sich jedoch unter derselben Glocke, aber nicht in Berührung mit dem Zink, ein Stück angelaufenen Bleies, so setzen sich bleis

auf dieses Wassertropfen ab, nicht auf das Zink, welches daher blank bleibt. Unter Wasser, welches mit Kohlensäure-freier Luft in Berührung ist, bedeckt sich das Zink mit Oxydhydrat, 7 Proc. Wasser haltend. Ist das Zink feuchter Luft dargeboten, welche Kohlensäure hält, z. B. der freien Luft, so überzieht es sich mit gewässertem basisch-kohlensauren Zinkoxyd. Dasselbe Salz bildet sich, wenn das Zink unter Wasser der Luft ausgesetzt wird. v. BONSORFF (*Pogg.* 42, 325). — Wird Zink unter Wasser, welches  $\frac{1}{100}$  Kalihydrat hält, der Luft dargeboten, so wird es grau und bildet dann weiße glänzende Blättchen von kohlen-saurem Zinkoxyd; das Wasser hält kein Zink gelöst. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 14, 107). — Es mögen hier noch folgende merkwürdige Beobachtungen BONSORFF's Platz finden: Jedesmal, wenn sich unter einer lufthaltenden mit Wasser gesperrten Glocke 2 Metalle, welche sich nicht berühren, befinden, so wird bloß das oxydirbarere bethautet, und in Folge dessen oxydirt. z. B. Arsen oder Blei, neben Kupfer oder Silber in der feuchten Luft befindlich. (Ist Kupfer oder Silber allein in der Glocke, so wird es bethautet.) Umgekehrt verhält es sich, wenn sich die Metalle berühren. Ist Kupfer mit Zink in Berührung, so wird bloß das Kupfer bethautet, ist es mit Silber in Berührung, bloß das Silber. — 3. Das Zink zersetzt nicht das reine Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, aber in der Glühhitze oder bei Gegenwart einer Säure oder eines Alkali's. — Mit ausgekochtem Wasser, z. B. in eine Glasröhre eingeschmolzen, bleibt das Zink Jahre lang blank BONSORFF, BOUTIENY (*Ann. d'Hyg. publ.* 17, 290). Selbst beim Kochen zersetzt es nicht das reine Wasser; und selbst mit Kupfer in Berührung zersetzt es nicht merklich das reine, nur das salzhaltige Wasser. J. DAVY (*N. Edinb. Phil. J.* 17, 47). — Leitet man Wasserdampf über schwach glühendes Zink, so setzen sich unter Wasserstoffgasentwicklung kleine Krystalle von Zinkoxyd auf das Metall; glüht dasselbe stark, so sublimirt sich das Oxyd in kleinen glänzenden Krystallen an die Röhre. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 69, 350). Man erhält bei schwachem Glühen des Zinks das Zinkoxyd theils in amorphen Kügelchen, theils in durchsichtigen rhombischen Blättchen. HALDAT (*Ann. Chim. Phys.* 46, 72). — Alle Säuren, welche ihren Sauerstoff fester halten, auch schwache, entwickeln mit Wasser und Zink Wasserstoffgas. Je reiner das Zink, desto langsamer löst es sich in verdünnten Säuren, außer wenn es mit Platin oder einem andern elektronegativen Metalle in Berührung ist (I, 306, unten). — In wässrigen Alkalien erfolgt die Wasserzersetzung langsamer, als in wässrigen Säuren. — 4. Das glühende Zink verwandelt kohlensaures Gas in Kohlenoxydgas, und gibt mit Phosphorsäure ein Gemenge von Phosphorzink und phosphorsaurem Zinkoxyd. Auf nassem Wege zersetzt es die schweflige Säure, die concentrirte Schwefelsäure (beim Erwärmen), die Selen-, Chlor-, Salpeter-, Molybdän- und Arsen-Säure. Es entzieht auf nassem Wege den in Säuren gelösten Oxyden des Arsens, Antimons, Tellurs, Wismuths, Kadmiums, Zinns, Blei's, Eisens, Kobalts, Nickels, Kupfers, Quecksilbers, Silbers, Golds, Platins, Palladiums, Rhodiums, Iridiums und Osmiums allen Sauerstoff, und fällt sie metallisch, während es sich als Oxyd löst; und den in Säuren gelösten oder vertheilten höheren Oxyden des Titans, Scheels, Molybdäns, Chroms, Vanads, Urans, Mangans und Eisens entzieht es einen Theil ihres Sauerstoffs.

**Darstellung.** 1. Man erhitzt Zink in einem schief im Ofen liegenden geräumigen Tiegel bis zum Verbrennen, erneuert öfters seine Oberfläche, holt von Zeit zu Zeit das sich wollig



ansetzende Oxyd aus dem Tiegel heraus, und befreit es durch Zerreiben in Wasser und Schlämmen von den beigemengten Zinkkörnern. — So erhält man die eigentlichen *Flores Zinci*, welche, wenn sie aus käuflichem Zink bereitet wurden, das Oxyd der dasselbe verunreinigenden Metalle beigemengt enthalten. Daher empfiehlt WITTESTEIN das durch Destillation gereinigte Zink. — 2. Man stellt zuerst schwefelsaures Zinkoxyd (oder ein anderes lösliches Zinksalz) in reinem Zustande dar, fällt hieraus durch kohlensaures Alkali kohlensaures Zinkoxyd und glüht dieses nach völligem Auswaschen und Trocknen. Dieses Verfahren gibt das auf nassem Wege dargestellte Zinkoxyd, *Zincum oxydatum via humida paratum*. — a. Darstellung des reinen schwefelsauren Zinkoxyds. Hierzu lässt sich der künstliche Zinkvitriol, weil er schwefelsaure Bittererde zu enthalten pflegt, nicht anwenden, sondern es dient hierzu das durch Auflösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure erhaltene Salz. Da das englische Vitriolöl öfters Kalk und das rauchende Alaunerde hält, so ist hierzu das rectificirte vorzuziehen. Die Lösung kann enthalten: Arsen, Kadmium, Zinn, Blei (höchstens eine Spur, weil das schwefelsaure Bleioxyd fast unlöslich ist), Kupfer, Mangan, Eisen, Nickel und Kobalt. Die Menge des gelösten Eisens beträgt nach WACKENRODER weniger, wenn man die verdünnte Schwefelsäure in der Kälte einwirken lässt. Indem man die Lösung des schwefelsauren Zinkoxyds so lange mit freier Schwefelsäure versetzt, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Hydrothionwasser keinen weißen Niederschlag (von Schwefelzink) mehr erzeugt, sie hierauf mit Hydrothiongas sättigt und in einer verschlossenen Flasche einige Tage hinstellt, werden Arsen, Kadmium, Zinn, Blei und Kupfer als Schwefelmetalle völlig gefällt. Man decanthirt und filtrirt ohne Auswaschen, damit sich von den gefällten Metallen nichts wieder löse, und entfernt das überschüssige Hydrothion durch Aufkochen der Flüssigkeit. — Hat man die verdünnte Schwefelsäure in einem offenen Gefäße ohne Erwärmung auf überschüssiges gekörntes Zink einige Wochen lang einwirken lassen, bis sich auch beim Bewegen kein Gas mehr entwickelt, so sind die genannten durch Hydrothion fällbaren Metalle durch das überschüssige Zink metallisch ausgeschieden, so dass in der mit überschüssiger Säure versetzten Lösung Hydrothion keinen oder nur einen sehr geringen Niederschlag erzeugt, und daher oft die Behandlung mit Hydrothion erspart werden kann. — Auch, indem man die Lösung des schwefelsauren Zinks längere Zeit mit Zink kalt oder warm hinstellt, oder längere Zeit kocht, werden Kadmium, Zinn, Blei und Kupfer metallisch gefällt, DULK (*Berl. Jahrb.* 34, 2, 74), HOEST (*Br. Arch.* 4, 75), WACKENRODER, doch ist es immer nöthig, eine Probe der so gereinigten Flüssigkeit, mit Schwefelsäure übersättigt, mit Hydrothiongas zu sättigen, und in einer verschlossenen Flasche einige Tage hinstellen; wenn hier ein Niederschlag entsteht, so ist die sämtliche Flüssigkeit mit Hydrothion zu behandeln.

Es bleibt nur noch das etwa vorhandene Eisen, Kobalt, Nickel und Mangan zu entfernen. Beabsichtigt man die Darstellung reinen Zinkvitriols, so befreit man denselben zuerst durch Abdampfen und Erkalten und Abgießen der Mutterlauge von den Krystallen von einem Theil dieser Metalle, so wie von der überschüssigen Säure. Hierauf löst man die Krystalle wieder in Wasser, schlägt aus  $\frac{1}{2}$  der Lösung durch kohlensaures Natron kohlensaures Zinkoxyd nieder, vertheilt dieses nach gutem Auswaschen in der übrigen Lösung, und leitet unter fleißigem Schütteln Chlorgas hindurch, bis ein großer Theil des kohlensauren Zinkoxyds gelöst ist, und das übrige vom gefällten Eisenoxyd und Mangan-, Kobalt- und Nickel-Hyperoxyd eine bräunliche Farbe angenommen hat. Nach längerem Stehen der Flüssigkeit unter öfterem Schütteln in der Wärme filtrirt man, versetzt mit wenig Schwefelsäure, weil basisches Salz gebildet wurde, dampft zum Krystallisiren ab, und befreit

die Krystalle durch Umkrystallisiren vom anhängenden salzsauren Zinkoxyd. — Folgende Weisen erfüllen denselben Zweck: VELTMANN (*Bert. Jahrb.* 29, 1, 59) versetzt die Zinkvitriollösung mit Chlorwasser (welches jedoch große Gefäße erforderlich macht), und fügt Zinkoxyd hinzu. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 26, 74) sättigt die verdünnte Lösung mit Chlor (die concentrirte absorhirt zu wenig), und digerirt sie dann mit Zinkoxyd. — BONNET (*Ann. Pharm.* 9, 165) leitet durch das aus einem Theil der Lösung gefällte und gewaschene kohlen saure Zinkoxyd nach dem Vertheilen in Wasser Chlorgas, und mischt das so erhaltene Chlorzinkoxyd zur übrigen Lösung. — Will man dagegen bloß reines Zinkoxyd aus der Lösung gewinnen, so versetzt man dieselbe nach GRAVE (*Br. Arch.* 22, 40) und WACKENRODER mit so viel kohlen saurem Natron, dass ein starker Niederschlag entsteht, leitet Chlorgas unter Schütteln durch, bis der Niederschlag zum größern Theil gelöst ist, und filtrirt. — Oder man fügt zu der Lösung Chlornatron, dann nach 24 Stunden behutsam kohlen saures Natron, bis der Niederschlag rein weiß zu werden beginnt. JANSEN (*Mag. Pharm.* 26, 74), HERBERGER (*Repert.* 48, 882), FÄRDERKING (*Repert.* 56, 72), Das Chlornatron muss aus kohlen saurem Natron und Chlorgas dargestellt werden, nicht aus kohlen saurem Natron und Chlorkalk, weil es sonst Kalk enthalten kann. — HERMANN (*Schw.* 46, 249) versetzt die Lösung mit Chlorkalk, welcher überschüssigen Kalk hält, dampft das Filtrat zum Krystallisiren ab, befreit die Krystalle von der Mutterlauge, welche noch Kobalt und Nickel enthalten kann, löst sie in möglichst wenig kaltem Wasser, und filtrirt vom Gyps ab. — Auf diese Weise kann das Zinkoxyd Kalk- und Bittererde-haltig werden, weil der Gyps nicht völlig geschieden wird, und der zur Darstellung des Chlorkalks angewandte Kalk häufig Bittererde hält. GRAVE, VELTMANN, WACKENRODER.

Außerdem gibt es noch einige Methoden, welche vorzüglich die Abscheidung des Eisens bezwecken: Man setzt die mit kohlen saurem Zinkoxyd gemengte Lösung mehrere Monate lang der Luft aus, bis sie eisenfrei ist. MARTIUS (*Repert.* 41, 208), CLAMOR-MARQUART (*Ann. Pharm.* 7, 20). — Man kocht die Lösung mit Zinkoxyd. GRIGER. Da das Eisen nur in dem Verhältniss niederfällt, als es durch den Sauerstoff der Luft aus Oxydul in Oxyd übergeht, so würde langes Erhitzen nöthig sein, wobei sich basisch-schwefelsaures Zinkoxyd erzeugt. WACKENRODER. — Man kocht die Lösung von 16 Th. Zinkvitriol mit 1 Th. Salpetersäure bis zur dicklichen Masse ein, nimmt wieder in Wasser auf, kocht mit 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Th. reinem Zinkoxyd, und filtrirt. THOMSONOFF (*Taschenb.* 1823, 1). Die Oxydation des Eisens ist nicht leicht vollständig; das Filtrat hält basisch-schwefelsaures Zinkoxyd, welches durch etwas Schwefelsäure in einfach-saures zu verwandeln ist. SCHINDLER. — Man erhitzt 9 Th. krystallisirten Zinkvitriol mit 1 Th. Salpeter im Tiegel zuerst gelinde, dann nach Verjagung des Krystallwassers bis zum starken Glühen, bis eine Probe, in Wasser gelöst, ein eisenfreies Filtrat liefert, löst dann in Wasser und filtrirt. BUCHOLZ, *Pharm. Bonnens.* — ANTON (*J. pr. Chem.* 26, 508) mengt 50 Th. feingepulverten Zinkvitriol mit 1 Th. Salpeter aufs innigste, erhitzt im Tiegel unter Umrühren mit einem Porcellanstab, bis die Masse trocken ist, und dann noch etwas stärker, löst in heißem Wasser, filtrirt vom Eisenoxyd ab, und entzieht dem Filtrat durch kurzes Kochen mit gereinigter Kohle das etwa vorhandene Mangan. — GRIGER empfiehlt Glühen des Zinkvitriols mit  $\frac{1}{10}$  salpetersaurem Zinkoxyd oder Baryt; bei letzterm Salze ist starkes Glühen nöthig. — DULK setzt die mit Galläpfelaufguss gemischte Zinklösung in einer Schale so lange der Luft aus, bis sich auf ihr keine violette Haut mehr erzeugt, dampft zur Trockne ab, löst und filtrirt. Um den überschüssigen Gerbstoff zu entfernen, digerirt WITTEIN (*Repert.* 65, 318) das Filtrat 24 Stunden mit frischgeglühter Kohle, und WALCKER (*Ann. Pharm.* 4, 84) schlägt denselben durch Kochen mit Kiweiss nieder. — Die Lösung von 4 Th. Zinkvitriol in 20 Wasser, mit

frischgeglühter Holzkohle unter öfterem Schütteln 5 Tage hingestellt, setzt an dieselbe alles Eisen ab. STICKEL, WITTSTRIN.

Man hat auch vorgeschlagen, das Zink in Salz-, Salpeter- oder Essig-Säure zu lösen, und die Lösung dann auf ähnliche Weise zu reinigen.

b. *Fällung der gereinigten Zinklösung.* Man mischt sie kochend nach und nach mit etwas überschüssigem kohlensauren Natron in einer Porcellanschale, und kocht noch einige Zeit, damit sich der Niederschlag dichter vereinigt; oder man fällt die verdünnte Lösung von 1 At. Zinkvitriol durch die von nicht ganz 1 At. kohlensaurem Natron unter Umrühren in der Kälte, und wartet mit dem Durchsiehen, bis bei längerem Stehen der gallertartige Niederschlag pulvrig geworden ist. — Man kann die Lösung von 9 Th. krystallisirtem kohlensaurem Natron in einem blanken Kupferkessel zum Kochen bringen, und hierzu die Lösung von 2 Th. Zink unter beständigem Umrühren in einem dünnen Strahl fließen lassen, damit die Flüssigkeit nicht durch die Kohlensäureentwicklung übersteigt, und die Zinklösung nicht im unzersetzten Zustande den Kupferkessel berührt. Der Niederschlag ist leicht zu waschen, und ist frei von Natron, wenn man während des Mischens anhaltend gekocht hat. SCHINDLER. Durch einiges Kochen nach der Fällung befreit man zwar den Niederschlag dem grössern Theile nach von mit niedrigerem Natron und Schwefelsäure, aber nicht von allem. WACKENRODER. — Fällt man die Zinklösung in der Kälte durch kohlensaures Natron, so ist ein Ueberschuss desselben zu vermeiden, weil sonst der Niederschlag auch bei längerem Stehen gallertartig und reich an Natron und Schwefelsäure bleibt. Für 1 Th. Zinkvitriol, in 20 Wasser gelöst, dient 1 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron, in 10 Wasser gelöst. Beide Lösungen werden auf einmal unter schnellem Umrühren gemischt; die entstandene durchscheinende Gallerte geht in 24 bis 36 St. unter Gasbildung zu einem lockeren, leicht zu waschenden Pulver zusammen. In der Flüssigkeit bleibt saures kohlensaures Zinkoxyd gelöst, neben etwa vorhandenem Kalk und Bittererde. Das aus dem kaltgefüllten kohlensauren Zinkoxyd durch Glühen erhaltene Oxyd zeigt einen schwächeren Stich ins Gelbe, als das aus dem heissgefüllten bereitete. SCHINDLER, WACKENRODER. — Auch kann man die Zinklösung in der Kälte so lange mit kohlensaurem Ammoniak mischen, bis die Flüssigkeit völlig neutral ist. Der Niederschlag enthält gleich dem durch kaltes kohlensaures Natron erhaltenen bloß eine Spur Schwefelsäure. Bei der Fällung mit kohlensaurem Ammoniak in der Hitze hält der Niederschlag ziemlich viel Schwefelsäure. WACKENRODER. — Die Fällung durch ätzendes Ammoniak, Kali oder Natron ist unpassend; bei zu wenig fällt ein basisches Salz nieder, bei mehr ist demselben leicht ein Alkalisalz beigemischt, und bei noch mehr löst sich der Niederschlag wieder. — Das Auswaschen des gefällten kohlensauren Zinkoxyds wird zuerst theils durch Subsidiiren und Decanthiren, theils durch Auspressen bewirkt, zuletzt durch Auswaschen auf dem Seihzeug. — Der getrocknete Niederschlag wird im bedeckten irdenen Tiegel gelinde geglüht. — Am reinsten möchte das Zinkoxyd erhalten werden durch Fällen des reinen salpetersauren Zinkoxyds mit kohlensaurem Ammoniak und Glühen des Niederschlags.

*Prüfung des Zinkoxyds.* Das nach (1) bereitete muss weifs sein, das nach (2) bereitete weifs mit einem schwachen Stich ins Citronengelbe. Bräunlichweisse Färbung deutet auf fremde Metalloxyde; rein weisse Farbe und grössere Dichtigkeit des Oxyds (2) deutet auf Schwefelsäure, Chlor und Natron. — 1. *Metallisches Zink.* Wasserstoffentwicklung beim Auflösen in Säuren. — 2. *Schwefelsäure oder Chlor.* Die salpetersaure Lösung des Oxyds trübt salzsauren Baryt oder salpetersaures Silberoxyd. — 3. *Natron.* Durch Wasser ausziehbar, zum Theil in Verbindung mit Schwefelsäure oder Salzsäure. — 4. *Kalk und Bittererde.* Die salzsaure Lösung des Oxyds, mit Hydrothion-Ammoniak gefällt und filtrirt, liefert beim Abdampfen und Glühen Chlorcalcium oder Bittererde. — 5. *Kieselerde.* Wenn zur Fällung Pottasche gebraucht wurde,

oder vom Tiegel. Bleibt beim Auflösen in Salzsäure zurück. — 6. *Manganoxyd*. Bleibt beim Auflösen in kalter verdünnter Salpetersäure zum Theil zurück. Gibt beim Glühen mit kohlensaurem Natron und Salpeter grüne Färbung. — 7. *Eisenoxyd*. Die Lösung in Salzsäure röthet sich mit Schwefelcyanalkali und zeigt die übrigen Reactionen der Eisenoxydsalze. — 8. *Bleioxyd*. Kochendes kohlensaures Natron zieht dasselbe fast vollständig aus; das Filtrat schwärzt sich mit Hydrothion und lässt dann bei Säurezusatz Schwefelblei fallen. Kadmium- und Kupferoxyd bleiben hierbei ungelöst. — Die Lösung des Zinkoxyds in Salz- oder Salpeter-Säure lässt bei Zusatz von viel Schwefelsäure schwefelsaures Bleioxyd fallen. — 9. *Kadmium- und Kupfer-Oxyd*. Die vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit, oder die Lösung des durch Kochen mit kohlensaurem Natron vom Blei befreiten Zinkoxyds in Salzsäure, gibt mit Hydrothion einen gelben oder braunen, weiter zu untersuchenden Niederschlag. — 10. *Nickel- und Kobalt-Oxyd*. s. die Methoden von BERZELIUS und ULLGREN (*Jahresber.* 21, 2, 143 u. 145).

Gelegentlich erhält man sublimirtes, meist unreines Zinkoxyd, als *zinkischen Ofenbruch*, *Ofengulmei*, *Cadmia fornacum*, *Tutia*, und, wenn es weißer ist, *Pompholyx* bei der Bereitung des Messings und beim Verschmelzen zinkhaltender Erze im Schachtöfen, in dessen Gicht es sich absetzt. Ein von ANTON (*J. pr. Chem.* 9, 4) untersuchter zinkischer Ofenbruch aus einem Hoheisenofen enthielt: Zinkoxyd 74,9, — Kalk 1,7, — Eisenoxyd 13,9, — Blei- und Kadmium-Oxyd 0,8, — Kieselerde mit etwas Kobaltoxyd 2,5, — beigemengten Quarz 4,3 (Verlust 1,9).

*Eigenschaften.* Xsystem 6gliedrig. Das Rothzinkerz zeigt 6seitige Säulen, von 6,2 spec. Gew. VERNON. Im zinkischen Ofenbruch fand KOCH Krystalle von *Fig.* 131 (bald stumpfer, bald spitzer), 132, 135, 137 u. 138. — Beim Einschmelzen des Zinks in der Zinkschmelzhütte zu Filisur in Graubünden sublimiren sich im oberen Theil der Tiegel bernsteingelbe, durchsichtige, glänzende harte 6seitige Säulen, *Fig.* 135 u. 138, von 6,0 spec. Gew. und weißem, beim Erhitzen gelbgrünem Pulver, neben Zinkoxyd eine Spur Schwefelzink haltend. VERNON (*Phil. Mag. Ann.* 7, 401). — In den Sprüngen der irdenen Röhren, worin Zink destillirt wird, fanden LAURENT u. HOLMS (*Ann. Chim. Phys.* 60, 333) mikroskopische 6seitige Säulen. Beim Erhitzen von 1 Th. Zinkoxyd mit 4 bis 6 Th. Kalihydrat bis zum anfängenden Glühen und Ausziehen mit Wasser, bleiben schmutziggelbe Nadeln von Zinkoxyd. BROQUEL (*Ann. Chim. Phys.* 51, 105). — Spec. Gew. 5,600 P. BOULLAY, 5,7344 KARSTEN. — Das nach (1) bereitete Oxyd erscheint in weißen Flocken, oder nach dem Schlämmen als weißes Pulver; das nach (2) bereitete als ein weißes lockeres Pulver, welches einen schwachen Stich ins Citronengelbe besitzt. Beide färben sich bei jedesmaligem Erhitzen citronengelb. Hierbei wird weder Sauerstoff absorbiert, noch entwickelt. A. VOGEL. — Man leitet die gelbliche Färbung, welche das nach (2) erhaltene Oxyd, es mag schwach oder stark gegläht sein, in der Kälte besitzt, bisweilen von fremdartigen Oxyden ab; doch zeigt sie sich auch bei völlig reinem Oxyd, und wenn man das durch Verbrennen erhaltene in Säuren löst, fällt und glüht, JANSEN, oder in Salpetersäure löst, abdampft und glüht, SCHINDLER, erhält es ebenfalls diesen Stich; derselbe scheint hiernach dem durch Fällung und Glühen bereiteten, und wahrscheinlich minder dichten Oxyde wesentlich zuzukommen. — Das kaltgefällte kohlensaure Oxyd gibt beim Glühen ein lockereres Oxyd, als das heißgefällte, und wird daher beim Glühen auch lebhafter citronengelb; ist das Oxyd wegen Gehalts an Schwefelsäure, Chlor und Natron dichter, so hat es in der Kälte nicht den Stich ins Gelbliche. WACKENRODER. — Durch heftiges Glühen des Oxyds (2) auf Platin verliert es seinen Stich ins Gelbe.

**SCHINDLER.** — Leuchtet stark in der Löthrohrflamme. Löst sich in heftiger Weissglühhitze verflüchtigen.

	PROUST.			BERZELIUS		GAY-LUSSAC.	JACQUET-LAIN.
Zn	32,2	80,1	80	80,39	80,1	80,38	80,534
O	8	19,9	20	19,61	19,9	19,62	19,460
ZnO	40,2	100,0	100	100,00	100,0	100,00	100,000

	THOMSON.	DÖBEREINER.	CLEM. u. DESORMES.
Zn	80,54	81,64	82,15
O	19,46	18,36	17,85
ZnO	100,00	100,00	100,00

**Zersetzungen.** Durch Kalium bei schwachem Erhitzen, und ohne Feuerentwicklung. Durch Kohle in starker Rothglühhitze in Zinkdampf und Kohlenoxydgas. Bei Ueberschuss von Zinkoxyd entsteht auch kohlen-saures Gas. **GM.** Durch Kohlenoxyd-gas schwierig in Zink und kohlen-saures Gas. **DULONG, DESPRETZ** (*Ann. Chim. Phys.* 43, 222; auch *Pogg.* 18, 159), **GM.** Durch Wasserstoffgas sehr schwierig in Metall und Wasser. **DESPRETZ, WACKENRODER, GM.** Durch Schwefel in Schwefelzink und schweflige Säure.

**Verbindungen.** a. Mit Wasser. — *Zinkoxydhydrat.* — Geglühtes Zinkoxyd nimmt unter Wasser kein Wasser auf. **WACKENRODER.** — 1. Bringt man Zink in Berührung mit Eisen in wässriges Ammoniak, und lässt das sich 8 Tage lang entwickelnde Wasserstoffgas durch ein Gasentwicklungsrohr entweichen, so setzen sich auf das Zink und die Wandungen des Glases kleine glasglänzende, wasserhelle, luftbeständige rhombische Säulen, welche beim Glühen Zinkoxyd lassen. **SCHINDLER.** — 2. Man füllt salpetersaures Zinkoxyd durch eine ungenügende Menge von Kali, und wäscht den weissen lockeren Niederschlag aus, bis er kein salpetersaures Zinkoxyd mehr an das Wasser abtrifft. **BONNET.** Bei überschüssigem Kali wird der Niederschlag etwas kalkhaltig. Schwefelsaures oder salzsaures Zinkoxyd liefern ein unreines Hydrat. **BONNET.**

	Krystallisirt.		SCHINDLER (1).
ZnO	40,2	81,71	81,62
H <sub>2</sub> O	9	18,29	18,36
ZnO, HO	49,2	100,00	99,98

b. Mit Säuren zu *Zinkoxydsalzen*. Die Affinität des Zinkoxyds zu den Säuren ist beträchtlich. Die Salze sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist; sie sind meistens in Wasser löslich, röthen dann Lackmus, und schmecken widrig, herb und etwas eisenhaft; sie wirken brechen-erregend. Sie verlieren beim Glühen ihre Säure, wenn diese flüchtig ist, die Schwefelsäure jedoch nur schwierig. Auf der Kohle mit kohlen-saurem Natron beschlagen sie in der innern Löthrohrflamme die Kohle weiss; mit salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet und geglüht, liefern sie einen grünen Rückstand. — Freies Hydrothion fällt aus der Lösung des Zinkoxyds in schwachen Säuren, wie Essigsäure, alles Zink als weisses gewässertes Schwefelzink; aus der

Lösung in stärkeren, wie Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure, wenn diese stark vorherrschen, nichts, wenn sie nicht vorherrschen, bloß einen Theil. Hydrothion-Ammoniak fällt alle Zinksalze vollständig; das gefällte Schwefelzink ist in Hydrothion-Ammoniak, so wie in ätzendem und kohlensaurem Ammoniak, Kali und Natron nicht, und nur sehr wenig in Essigsäure löslich. Bei 1 Th. Zink, in Gestalt von Zinkvitriol in 10000 Th. Wasser gelöst, gibt Hydrothion-Kali noch Flocken; in 20000 Wasser nur noch schwaches Opalisiren. LASSAIGNE. — Ätzende Alkalien fallen weißes gallertartiges Zinkoxydhydrat, im Ueberschuss von Ammoniak, Kali und Natron löslich. Die so erhaltene alkalische Lösung wird durch Hydrothion weiß gefällt, jedoch erst nach längerer Zeit vollständig. — Die in Wasser gelösten Zinksalze geben einen weißen gallertartigen Niederschlag von kohlensaurem Zinkoxyd mit kohlensaurem Ammoniak, im Ueberschusse desselben löslich; mit kohlensaurem Kali oder Natron einen gleichen, welcher sich aber nicht in ihrem Ueberschusse löst, dagegen beim Durchleiten von Chlorgas. Ist die Zinklösung mit Salmiak gemischt, so gibt kohlensaures Kali oder Natron erst bei längerem Kochen den Niederschlag. H. ROSE. Zinkvitriol, 1 Th. Zink haltend, in 10000 Th. Wasser gelöst, gibt mit kohlensaurem Natron noch schwache Flocken; bei 20000 Th. Wasser erst nach einiger Zeit. LASSAIGNE. Zweifach-kohlensaures Kali oder Natron fällt die Zinksalze unter reichlicher Kohlensäureentwicklung. — Die Zinksalze werden nicht durch kohlensaurer Kalk gefällt, FUCHS (*Schw.* 82, 191); sie werden nicht in der Kälte, aber völlig in der Siedhitze durch kohlensaurer Baryt, Strontian, Kalk oder Bittererde zersetzt. DEMARÇAY (*Ann. Pharm.* 11, 246). — Phosphorsaures Natron gibt einen weißen, in Ammoniak und Kali löslichen Niederschlag. — Kleeensäure schlägt das Zinkoxyd als weißes kleeäures Zinkoxyd, und zwar nach THOMSON vollständig nieder. Bei großer Verdünnung trübt sich das Gemisch erst nach einiger Zeit. H. ROSE. Auch Zinksalze mit überschüssiger Säure geben bei hinreichender Verdünnung einen Niederschlag. WACKENRODER. Derselbe löst sich in Ammoniak und Kali. — Die Zinksalze geben mit Einfach-Cyaneisenkalium einen weißen gallertartigen, und mit Anderthalb-Cyaneisenkalium einen gelbrothen Niederschlag, welche beide in Salzsäure löslich sind. 1 Th. Zink, in Gestalt von Zinkvitriol in 10000 Th. Wasser gelöst, gibt mit Einfach-Cyaneisenkalium noch schwache Trübung, in 20000 Th. Wasser sehr schwache, und in 40000 bis 80000 Th. erscheint diese erst nach 5 bis 10 Minuten. LASSAIGNE. — Galläpfeltinctur fällt bloß die basischen, oder die eine schwächere Säure haltenden Salze, auch bei großer Verdünnung. SCHINDLER. — Schwere Metalle und schwelligsures Ammoniak fallen nicht die Zinksalze. — Die nicht in Wasser löslichen Zinksalze lösen sich in Salzsäure und in heißem wässrigen Salmiak.

c. Mit Alkalien und einigen schweren Metalloxyden.

### C. Zinkhyperoxyd?

Von THÉNARD (*Ann. Chim. Phys.* 9, 55) durch Behandlung des Zinkoxydhydrats mit wässrigem Wasserstoffhyperoxyd bei 0° erhalten.

Gallerte, welche schon in der Kälte, noch mehr bei 100°, Sauerstoffgas entwickelt, und sich in Säuren zu einem Zinkoxydsalze, dem Wasserstoffhyperoxyd beigemischt ist, auflöst. — Könnte Zinkoxyd mit Wasserstoffhyperoxyd sein.

### Zink und Wasserstoff.

A. *Wasserstoff-Zink?* — vgl. RUHLAND (*Schw.* 15, 418).

B. *Zink-Wasserstoffgas?* — Wurde von VAUQUELIN erhalten beim Glühen von 4 Th. gerösteter Blende mit 1 Kohlenpulver. — Farblos, leichter als Luft, schwerer als Wasserstoffgas. Riecht schwach widerlich. — Verbrennt an der Luft, durch einen flammenden Körper entzündet, mit bläulich- und gelblich-weißer Flamme, bildet weisse Nebel von Zinkoxyd, und setzt dabei auch etwas metallisches Zink ab. Verpufft, mit Chlorgas gemengt, durch einen flammenden Körper zu Salzsäure und Chlorzink. — Wird nicht zersetzt durch Salpetersäure und durch leicht desoxydirbare Metallsalze. — Wird nicht vom Wasser absorbiert, vereinigt sich nicht mit Salzbasen.

### Zink und Kohlenstoff.

A. *Kohlenstoff-Zink?* — Fast alles käufliche Zink hält Kohle. — Das beim Destilliren des Cyanzinks bleibende schwarze, auf glühenden Kohlen mit Flamme zu Zinkoxyd verbrennende Pulver wird von BRAZZIUS als Kohlenstoffzink betrachtet.

B. *Kohlensaures Zinkoxyd.* — Geglühtes Zinkoxyd zieht an der Luft keine Kohlensäure an, SCHINDLER; leitet man jedoch durch, in Wasser zu einem Brei vertheiltes, geglähtes Zinkoxyd kohlensaures Gas, so nimmt es 4,585 Proc. Kohlensäure und 8,347 Wasser auf, WACKENRODER.

a. *Achtel.* — Durch Kochen des achtel-schwefelsauren Zinkoxyds mit wässrigem kohlensauren Natron. — b. *Viertel.* — Durch Kochen des viertel-schwefelsauren Zinkoxyds mit kohlensaurem Natron. SCHINDLER.

	a	SCHINDLER.		b	SCHINDLER.		
8ZnO		88,94	88,92	4ZnO	160,8	80,08	80,00
CO <sub>2</sub>		6,08	6,11	CO <sub>2</sub>	22	10,96	11,01
2HO		4,98	4,97	2HO	18	8,96	8,99
8ZnO, CO <sub>2</sub> + 2Aq	100,00	100,00	4ZnO, CO <sub>2</sub> + 2Aq	200,8	100,00	100,00	

c. *Zweifünftel.* — Hierher gehört vielleicht auch die *Zinkblüthe*. — 1. Entsteht beim Aussetzen des mit Wasser bedeckten Zinks an die Luft. BONSDORFF. — 2. Fällt nieder bei der Fällung eines Zinksalzes durch einfach-kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron. Es wird hierbei Kohlensäure frei, welche bei der Fällung in der Kälte um so mehr Zinkoxyd als saures Salz gelöst behält, je mehr Wasser zugegen ist, welche aber beim Kochen entweicht. Es ist schwer, den Niederschlag ganz frei von Alkali und der Säure des angewandten Zinksalzes zu erhalten. — a. Man trägt in kochendes kohlensaures Natron (oder Kali), welches überschüssig sein kann, die kochende Lösung des Zinkvitriols; unter lebhaftem Aufbrausen bildet sich ein sehr zartes lockeres Pulver, nach dem Trocknen der Magnesia alba ähnlich, frei von kohlensaurem Alkali, wenn man nach dem Vermischen noch einige Zeit fortkocht. SCHINDLER. — b. Man mischt kalt die Lösungen von 1 At. Zinkvitriol und 1 At. einfach-kohlensaurem Natron (oder Kali); die anfangs durchscheinende Gallerte verwandelt sich bald, unter Kohlensäureentwicklung, in ein undurchsichtiges Pulver.

Bei einem Ueberschuss des kohlensauren Natrons wird dieses vom Niederschlage aufgenommen, und lässt sich durch nachheriges Kochen nicht entfernen; die Gallerte ist dann steifer, wird auch nach Wochen nicht pulverig, und gibt nach dem Waschen und Trocknen eine zusammengehackene, fest an der Zunge hängende Masse. SCHINDLER. — c. Man versetzt Zinkvitriollösung mit etwas Salmiak, und fügt in der Kälte so lange kohlensaures Natron hinzu, bis ein darüber gehaltener, mit Salzsäure befeuchteter, Glasstab Nebel gibt. Der gewaschene und bei 100° im Vacuum getrocknete Niederschlag ist frei von Natron und Schwefelsäure. BERZELIUS (*Jahresber.* 15, 159). — d. Man fällt Zinkvitriollösung kalt genau durch die richtige Menge von kohlensaurem Ammoniak. Der gleich nach dem Füllen krystallische Niederschlag wird nach dem Trocknen sehr locker. WACKENRODER. — e. Man fällt salpetersaures Zinkoxyd kalt durch die genau nöthige Menge von kohlensaurem Natron. WACKENRODER. — Der bei der kalten Fällung der Zinksalze durch kohlensaure Alkalien erhaltene Niederschlag ist im frischen Zustande viel lockerer, als der durch heisse Fällung dargestellte; ersterer hält ursprünglich, neben viel Wasser, halb-kohlensaures Zinkoxyd, verliert aber beim Trocknen so viel Kohlensäure und Wasser, dass er dieselbe Zusammensetzung erhält, wie das heissgefällte Salz. WACKENRODER.

Weisses lockeres Pulver, der Magnesia alba ähnlich. Löst sich in 2000 bis 3000 Th. Wasser, scheidet sich daraus beim Erhitzen ab, ohne sich beim Erkalten wieder zu lösen. SCHINDLER. Nach WÖHLER (*Pogg.* 28, 616) setzt sich dieses Salz beim Aussetzen des wässrigen Zinkoxyd-Kali's an die Luft in kleinen glänzenden Krystallen ab. — Löst sich leicht in kaltem wässrigen salzsauren und salpetersauren Ammoniak, BRETT, WITTSTEIN, und entwickelt beim Erhitzen damit Ammoniak, L. THOMPSON.

			BONSDORFF.	SCHINDLER.	WACKENRODER.	SCHINDLER.	WACKENRODER.
			(1)	(2, a)	(2, a)	(2, b)	(2, b)
5 ZnO	201	78,90	71,25	73,5	72,68	72,22	72,87
2 CO <sub>2</sub>	44	16,17	14,19	14,6	12,74	15,30	12,70
3 HO	27	9,99	14,56	11,9	14,09	12,48	13,93
NaO					0,28		
SO <sub>3</sub>					0,28		0,50
	272	100,00	100,00	100,0	100,00	100,00	100,00
		BERZELIUS.		WACKENRODER.		SMITHSON	
		(2, c)		(2, d)	(2, e)	Zinkblüthe.	
ZnO		78,85		73,23	73,34	71,4	
Co <sub>2</sub>		15,94		12,80	13,70	13,5	
HO		10,71		13,79	13,96	15,1	
NaO					Spur		
SO				0,18			
		100,00		100,00	100,00	100,0	

BERZELIUS und WACKENRODER untersuchten das bei 100° getrocknete Salz; bei den übrigen Analysen ist hierüber nichts angegeben. Das Salz ist nach BERZELIUS berechnet, als  $5\text{ZnO}, 2\text{CO}_2 + 3\text{Aq} = 9(\text{ZnO}, \text{CO}_2) + 3(\text{ZnO}, \text{HO})$ ; SCHINDLER zieht die Formel vor:  $8\text{ZnO}, 3\text{CO}_2 + 6\text{Aq}$ , und WACKENRODER:  $12\text{ZnO}, 4\text{CO}_3 + 9\text{Aq}$ . SMITHSON'S und BONSDORFF'S Analyse gibt ungefähr:  $3\text{ZnO}, \text{CO}_2 + 3\text{Aq}$ .

d. Halb. — Man fällt Zinkvitriollösung in der Kälte mit anderthalb-kohlensaurem Natron, wäscht aus, und trocknet an der Luft. — Zartes weisses Pulver. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 29, 284). Beim Füllen in der Hitze erhält man Salz c. SCHINDLER.



BOUSSINGAULT.			
4 ZnO	160,8	69,37	70
2 CO <sub>2</sub>	44	18,98	19
3 HO	27	11,65	11
2(2ZnO, CO <sub>2</sub> ) + 8Aq	281,8	100,00	100
SCHINDLER.			
2 ZnO	80,4	66,78	67,43
CO <sub>2</sub>	22	18,27	18,00
2 HO	18	14,95	14,57
2ZnO, CO <sub>2</sub> + 2Aq	120,4	100,00	100,00

e. *Einfach.* — Findet sich als *Zinkspath* und *Galmei* in der Natur. — Xsystem 3 u. 8gliedrig; Fig. 141, 143, 145 u. a. Gestalten;  $r^3 : r^5 = 107^\circ 40'$ ;  $r^1 : r$  nach hinten  $= 72^\circ 20'$ , WOLLASTON; spaltbar nach  $r$ . Spec. Gew. 4,3765 KARSTEN, 7,442 MOHS. Von der Härte des Apatits. Weiss, durchsichtig. Schmilzt nicht vor dem Löthrobr; wird beim Glühen mit salpetersaurem Kobaltoxyd grün. Löst sich in Säuren unter Brausen; löst sich in Kalilauge. — Man erhält dieses Salz nach SCHINDLER künstlich, nur etwas Wasser haltend (wohl von heimgemengtem Salz d herrührend), 1. durch kaltes Fälln einer Lösung von 1 At. Zinkvitriol in der 10fachen Wassermenge mit der Lösung von 1 At. zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron. Der lockere, nicht gallertartige Niederschlag ist nach dem Trocknen zart, weiss und viel schwerer, als das Salz c. (BERZELIUS erhielt hierbei das Salz c, 76 Proc. Zinkoxyd haltend.) — 2. Die wässrige Lösung des sauren Salzes f setzt bei freiwilligem Verdunsten einfach-saures Salz als körniges Pulver ab. SCHINDLER.

SMITHSON.				SCHINDLER.	
Sommerseithrs. Derbyshire.				(1)	(2)
ZnO	40,2	64,68	64,8	65,2	63,05
CO <sub>2</sub>	22	35,37	35,2	34,8	33,53
HO					3,42
ZnO, CO <sub>2</sub>	62,2	100,00	100,0	100,0	100,00
					2,1
					100,0

f. *Saures.* — Zink, Zinkoxydhydrat, und kohlensaures Zinkoxyd a bis e sind in überschüssiger wässriger Kohlensäure reichlich löslich. vgl. JAHN (*Ann. Pharm.* 26, 113).

#### Zink und Borax.

*Boraxsaures Zinkoxyd.* — Fällt beim Vermischen des wässrigen schwefelsauren Zinkoxyds mit Borax nieder. — Weisses, nicht in Wasser, aber etwas in wässriger Boraxsäure lösliches Pulver, welches im Feuer gelb wird und sich in eine fest zusammengebackene, undurchsichtige Schlacke verwandelt. WENZEL. vgl. TÖNNERMANN (*Kunst. Arch.* 20, 14).

#### Zink und Phosphor.

A. *Phosphor-Zink.* — a. Indem man Phosphorstücke auf schmelzendes Zink wirft, erhält man eine bleigraue metallglänzende, etwas ductile, beim Hämmern nach Phosphor riechende und in der Hitze wie Zink brennende Masse. PELLETIER. vgl. LANDGREBE (*Schw.* 38, 460). — b. Die beim Glühen von 6 Th. Zink mit 6 Phosphorsäure und 1 Kohle, oder von 2 Zink mit 1 Phosphor in einer Glasretorte sich sublimirende silberweisse Materie von muschligem Bruche scheint reicher an

Phosphor zu sein. — c. Leitet man Phosphorwasserstoffgas über gelinde erwärmtes Chlorzink, wobei sich langsam Salzsäure entwickelt, so bleibt beim Auflösen der Masse in Wasser Phosphorzink in schwärzlichen, metallglänzenden Theilen, die vor dem Löthrohr auf der Kohle Phosphorflamme zeigen, und sich durchaus nicht in Salzsäure lösen. H. ROSE (Pogg. 24, 355).

B. *Unterphosphorigsaures Zinkoxyd.* — Die Lösung des Zinks in erwärmter wässriger unterphosphoriger Säure liefert beim Verdunsten im Vacuum undeutliche Krystalle, welche beim Glühen in einer Retorte unter starkem Aufblähen schwerentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickeln, und einen in Salzsäure löslichen Rückstand lassen. H. ROSE (Pogg. 11, 92).

C. *Phosphorigsaures Zinkoxyd.* — In Wasser gelöster und mit Ammoniak neutralisirter Dreifachchlorphosphor schlägt aus Zinkvitriollösung einen geringen Theil dieses Salzes nieder; der gelöst bleibende scheidet sich beim Kochen ab. Das Salz bläht sich beim Erhitzen auf, und entwickelt Wasserstoffgas, welchem, besonders gegen das Ende, Phosphorwasserstoffgas beigemengt ist. 100 Th. im Vacuum getrocknetes Salz lassen beim Glühen 79,48 Th. Rückstand, welcher 53,38 Proc. Zinkoxyd und 46,68 Phosphorsäure hält. 100 Th. des getrockneten Salzes, durch Salpetersäure oxydirt und geglüht, liefern 81,4 Th. halbphosphorsaures Zinkoxyd. — Das Salz löst sich schwer in Wasser. H. ROSE (Pogg. 9, 29).

	H. ROSE.		
3 ZnO	80,4	42,86	43,14
PO <sup>3</sup>	56,4	29,19	29,69
6 HO	54	28,45	27,17

---

3ZnO, PO<sup>3</sup> + 6Aq 189,9 100,00 100,00

D. *Gewöhnlich phosphorsaures Zinkoxyd.* — a. *Drittel.* — Fällt beim Vermischen eines Zinksalzes mit halb-phosphorsaurem Ammoniak, Kali oder Natron nieder, während die darüberstehende Flüssigkeit sauer wird. MITSCHERLICH. Mischt man die verdünnten Lösungen des Zinkvitriols und halb-phosphorsäuren Natrons in der Kälte, so entsteht zuerst eine durchscheinende Gallerte, die aber bald undurchsichtig wird, und zu einem weissen feinen Krystallpulver zusammengeht; bei der Fällung in der Siedhitze entsteht keine Gallerte, sondern sogleich der pulverige Niederschlag, von gleicher Zusammensetzung. SCHINDLER. Dieselbe Verbindung bildet sich ohne Zweifel auch beim Digeriren von kohlen-saurem Zinkoxyd mit nicht überschüssiger wässriger Phosphorsäure. — Weisses Krystallpulver, geschmacklos. Leicht zu einem wasserhellen Glase schmelzbar. — Löst sich nicht in Wasser, leicht in Säuren, auch in Ammoniak und in kohlen-, schwefel-, salz- oder salpeter-saurem Ammoniak, in letztern 3 Salzen jedoch mit einiger Trübung.

Wasserfrei.			Gewässert.		SCHINDLER.	
3 ZnO	120,6	62,81	3 ZnO	120,6	57,43	57,46
c PO <sup>5</sup>	71,4	37,19	c PO <sup>5</sup>	71,4	34,00	33,86
			2 HO	18	6,57	6,82

---

3ZnO, cPO<sup>5</sup> 192 100,00 + 24q 210 100,00 100,14

b. *Halb.* — Mischt man die Lösung von 3 Th. Zinkvitriol in 32 Th. heißem Wasser, mit der Lösung von 4 Th. krystallisirtem halb-phosphorsaurem Natron in 32 Th. heißem Wasser, so scheidet sich dieses Salz in glänzenden Blättchen ab. GRAHAM. In diesem Fall ist der Zinkvitriol überschüssig, bei der Bildung des Salzes a scheint das phosphorsaure Natron vorwalten zu müssen. — Die Krystalle verlieren noch nicht bei 100°, aber unter dem Schmelzpunkte des Zinns 2 At. Wasser, unter Beibehaltung ihres Glanzes, und schmelzen in der Rothglühhitze unter Verlust des dritten Atoms Wasser. GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 23).

Getrocknet.			Krystallisirt.		
2ZnO	80,4	50,0	2ZnO	80,4	44,97
cPO <sub>5</sub>	71,4	44,4	cPO <sub>5</sub>	71,4	39,93
HO	9	5,6	8HO	27	15,10
2ZnO, HO, cPO <sub>5</sub>			+ 2Aq		
160,8	100,0		178,8	100,00	

c. *Saures.* — Durch Auflösen von Zink oder kohlen-saurem oder phosphorsaurem Zinkoxyd in überschüssiger Säure, und Abdampfen. — Gummiartige Masse, im Feuer zu einem durchsichtigen Glase schmelzend: läßt aus seiner wässrigen Lösung auf Zusatz von etwas Alkali a fallen. WENZEL.

E. *Pyrophosphorsaures Zinkoxyd.* — Durch Fällen eines Zinksalzes mit pyrophosphorsaurem Natron. Der Niederschlag zersetzt sich mit wässrigem gewöhnlich phosphorsaurem Natron beim Kochen in gewöhnlich phosphorsaures Zinkoxyd und in pyrophosphorsaures Natron. STROMEYER (*Schw* 58, 129).

F. *Metaphosphorsaures Zinkoxyd.* — Durch Verbrennen des Schwefelphosphor-Schwefelzinks. — Durchsichtiges Glas, in Wasser löslich. BERZELIUS.

#### Zink und Schwefel.

A. *Schwefel-Zink.* — Findet sich in der Natur als *Bleude*, häufig Schwefeleisen und Schwefelkadmium haltend. — NÖGGERATH u. BISCHOF (*Schw.* 65, 243) fanden in einer alten Grube mit Grubenschlamm gemengtes Schwefelzink einige Linien dick auf Holzwerk abgesetzt, wahrscheinlich durch die reducirende Wirkung desselben auf schwefelsaures Zinkoxyd gebildet. — *Bildung.* 1. Wenn man Schwefeldämpfe über glühendes Zink streichen läßt, so bildet sich wenig weißes Schwefelzink. J. DAVY. Beim Erhitzen von Zinkfeile mit Schwefel verdampft letzterer, ehe die Verbindung eintritt. Der hohe Schmelzpunkt des Schwefelzinks, welches als starre Schicht das Zink einhüllt, ist die Ursache der unvollkommenen Verbindung. — 2. Zink, mit Zinnober erhitzt, und zwar zuletzt heftig, nimmt den Schwefel unter Explosion und Verdampfung des Quecksilbers auf. Zinkfeile, mit Fünffachschwefelkalium gemengt, entzieht demselben den Schwefel beim Erhitzen ebenfalls unter feuriger Verpuffung. BERZELIUS. — 3. Zinkoxyd, nach DEHNE mit Schwefel erhitzt, liefert ein Schwefelzink, der Bleude täuschend ähnlich. DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 33,

188). — 4. Man glüht trocknes schwefelsaures Zinkoxyd mit Schwefel. VAUQUELIN. Man erhitzt das Gemenge in einer irdenen Retorte, anfangs zum Dunkelrothglühen, dann stärker; dem erzeugten Schwefelzink ist etwas unzersetzt gebliebener Zinkvitriol beigemengt, der sich durch kochendes Wasser ausziehen, oder durch nochmaliges Glühen des Ganzen mit Schwefel vollends in Schwefelzink verwandeln lässt. GAY-LUSSAC. — 5. Man glüht trocknes schwefelsaures Zinkoxyd mit Kohle oder in einem Kohlentiegel; bei zu heftigem Weißglühen bleibt jedoch nur wenig übrig. BERTHIER. 100 Th. trocknes Salz, mit 15 Kohle im Kohlentiegel geglüht, liefern, weil ein Theil der Schwefelsäure als schweflige Säure entweicht, bevor die Kohle stärker einwirkt, ein Gemenge von Schwefelzink und Zinkoxyd, welches letztere sich durch verdünnte Salzsäure ausziehen lässt. Bei starkem Weißglühen bleiben bloß 15 Th. Rückstand. BERTHIER (Ann. Chim. Phys. 33, 168). Je rascher man bis zum Weißglühen erhitzt, desto weniger Zinkoxyd ist dem Schwefelzink beigemengt. GAY-LUSSAC. — 6. Man glüht den aus Zinksalzen durch Hydrothion erhaltenen Niederschlag in einem Strome von Hydrothiongas. BERZELIUS.

Krystallin des natürlichen regulär; Fig. 2, 3, 4, 6, 8, 13, 14 u. a. Gestalten; leicht spaltbar nach d. Härter, als Kalkspath; von 3,9 bis 4,07 spec. Gewicht; durchsichtig, blassgelb. Bei Verunreinigung mit andern Schwefelmetallen roth, braun, schwarz oder grün. Das künstliche erscheint als eine weiße oder gelbliche, lose zusammenhängende Masse. Spec. Gew. 3,9235 KÄRSTEN. Nach (5) so weiß, wie Zinkoxyd, und pulverig. BERTHIER. — Nur bei sehr hoher Temperatur schmelzend; in der Weißglühhitze nicht verdampfbar.

	ARFVEDSON.		THOMSON.		PROUST.
Zn	32,2	66,8	66,34	67,19	85
S	16	33,2	33,66	32,91	15
ZnS	48,2	100,0	100,00	100,00	100

Verflüchtigt sich beim heftigen Weißglühen mit Kohle, ohne Zweifel in Gestalt von Schwefelkohlenstoff und metallischem Zink. BERTHIER. Oxydirt sich, an der Luft erhitzt, nur langsam, unter Entwicklung schwefliger Säure, zu Zinkoxyd und schwefelsaurem Zinkoxyd. Wird durch Schmelzen mit Salpeter völlig oxydirt. Wird durch Abdampfen mit Vitriolöl größtentheils zersetzt. Löst sich in Salpetersäure, unter Entwicklung von Salpetergas und Abscheidung von Schwefel; und in erhitzter concentrirter Salzsäure unter Entwicklung von Hydrothiongas. Zersetzt den Wasserdampf in der Rothglühhitze schwach, in der Weißglühhitze reichlicher, unter Sublimation von Zinkoxyd. REGNAULT (Ann. Chim. Phys. 63, 280). Liefert beim Rothglühen mit kohlen-saurem Natron zu gleichen Atomen unter Schmelzen und Aufkochen ein gelbweißes Gemenge von Schwefelnatrium, Zinkoxyd und unzersetztem Schwefelzink. BERTHIER (Ann. Chim. Phys. 33, 167). Seine Zersetzung mit Bleioxyd s. bei Bleioxyd.

**Gewässertes Schwefelzink, oder Hydrothion-Zinkoxyd.** Der weiße pulverige Niederschlag, welchen Hydrothion und

Hydrothion-Alkalien mit Zinksalzen geben. Leitet man durch Zinkvitriollösung, aus welcher schon ein Theil dieser Verbindung durch Hydrothiongase gefällt ist, dasselbe längere Zeit sehr langsam hindurch, so erhält man die Verbindung theils als eine dichte Masse, theils in daraufsitzenden rhombischen Blättchen, welche gelblich, nicht hart und leicht spaltbar sind. SCHINDLER. — Fällt man mit überschüssiger Säure versetztes salzsaures Zinkoxyd durch Hydrothion, so hält der Niederschlag Schwefelzink in Verbindung mit Chlorzink. REINSCH (*Repert.* 56, 190). — Die weisse Verbindung verwandelt sich beim Glühen in gelbliches Schwefelzink. Diesem ist etwas Zinkoxyd beigemengt, sofern sich beim Glühen etwas Hydrothiongase entwickelt. SCHINDLER. — Das gewässerte Schwefelzink wird leichter, schon in der Kälte, durch Salpetersäure oder Salzsäure gelöst, als das trockne; auch in einem grossen Ueberschuss von Essigsäure löst es sich ein wenig. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 16, 133). Im noch feuchten Zustande löst es sich auch in wässriger schwefliger Säure. BERTHIER.

	SCHINDLER. GRIGER U. REIMANN.			
Zn	32,2	56,30	57,0	59,8
S	16	27,97	27,9	29,5
HO	9	15,73	15,1	10,7
ZnS, HO	57,2	100,00	100,0	100,0

Die von SCHINDLER untersuchte Verbindung war bei 37,5°, die von GRIGER U. REIMANN (*Mag. Pharm.* 18, 25) untersuchte war bei 100° getrocknet; nach SCHINDLER verliert sie bei 100° die Hälfte des Wassers, die sie dann an der Luft wieder aufnimmt.

**B. Zinkoxyd-Schwefelzink.** — Leitet man über 100 Th., in einer Glasröhre glühendes, trocknes schwefelsaures Zinkoxyd Wasserstoffgas, so wird es bald unter Bildung von schwefliger Säure und Wasser reducirt; kurz vor dem Ende der Reduction zeigt die Masse eine auffallende Bewegung und ein Erglimmen, mit Sublimation von etwas metallischem Zink verbunden. Es bleiben 56 bis 58 Th. eines strohgelben Pulvers; dieses hält also etwas mehr, als 1 At. Schwefelzink auf 1 At. Zinkoxyd. Es verwandelt sich, in einem Strom von Hydrothiongase gegläut, in Schwefelzink und Wasser, und löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Hydrothiongase. ARVEDSON (*Pogg.* 1, 59).

Hierher gehören auch folgende Verbindungen, die jedoch mehr Schwefelzink halten: a. *Folzil.* — Wärschen, aus concentrischen Schalen bestehend, von 8,66 spec. Gew., blass rosenroth oder gelblich, schwach durchscheinend. Hält: Schwefelzink 84,63, — Zinkoxyd 15,84, — Eisenoxyd 1,84. FOURNET (*Pogg.* 81, 63). — b. *Ofenbruch eines Freiburger katbholken Ofens.* Hohle 6seitige Säulen oder blättrige Massen, gelb, oder bei Gehalt an Schwefeleisen und andern Schwefelmetallen braun und schwarz. Hält 4 At. Schwefelzink auf 1 At. Zinkoxyd. Tritt letzteres nicht an kochende Essigsäure ab. KRASTEN (*Schw.* 57, 186).

**C. Unterschweiflgsaures Zinkoxyd.** — 1. Man digerirt wässriges schweflgsaures Zinkoxyd in verschlossenen Gefässen mit Schwefel. BENZELIUS. — 2. Man fällt unterschweiflgs-

sauren Baryt durch schwefelsaures Zinkoxyd, und filtrirt. **RAMMELSBURG.** — 3. Man leitet durch frischgefälltes und in Wasser vertheiltes gewässertes Schwefelzink schwefligsaures Gas; die Auflösung erfolgt schwierig und unter Abscheidung von Schwefel. **RAMMELSBURG** (*Pogg.* 56, 305). — 4. Man löst Zink in wässriger schweflicher Säure. Hierbei entsteht schwefligsaures Zinkoxyd, welches herauskrystallisirt, und unterschweifligsaures, welches gelöst bleibt. **MITSCHERLICH** (*Pogg.* 8, 448).  $2\text{Zn} + 2\text{SO}_2 = \text{ZnO}, \text{SO}_2 + \text{ZnO}, \text{S}^{2\text{O}_2}$ . — Wenn sich die schwefliche Säure bei ihrer Wirkung auf das Zink zu sehr erhitzt, so entwickelt sich etwas Hydrothion, wodurch wieder etwas Zink gefällt wird. **BERZELIUS.** Die Krystalle, welche **FOURCROY** u. **VAUQUELIN** (*Fourcroy Systeme* 5, 380) beim Auflösen von Zink in schweflicher Säure erhielten, scheinen schwefligsaures Zinkoxyd gewesen zu sein, dem in der Mutterlauge unterschweifligsaures anhing. Nach **WÖHLER** (*Jahresber.* 15, 155) liefert Zink mit gesättigter wässriger schweflicher Säure Schwefelzink und schwefelsaures Zinkoxyd. — Das Salz lässt sich wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht in festem Zustande erhalten. Verdunstet man die farblose und geruchlose Lösung, welche durch Weingeist nicht gefällt wird, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oder im Vacuum, so fällt bei einer gewissen Concentration weisses Schwefelzink nieder, und es bleibt niederschweifelsaures Zinkoxyd gelöst.  $2(\text{ZnO}, \text{S}^{2\text{O}_2}) = \text{ZnS} + \text{ZnO}, \text{S}^{2\text{O}_5}$ . **FORDOS** u. **GÉLIS** (*Compt. rend.* 16, 1070; auch *J. pr. Chem.* 29, 288). Nach **RAMMELSBURG** entsteht hierbei unter Fällung von Schwefel eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd.

**D. Tiefschwefelsaures Zinkoxyd.** — Löslich. **FORDOS** u. **GÉLIS.**

**E. Niederschwefelsaures Zinkoxyd.** — Bleibt beim Verdunsten des wässrigen unterschweifligsauren Zinkoxyds in der Lösung. Zersetzt sich bei der geringsten Erwärmung derselben, daher beim Abdampfen des wässrigen unterschweifligsauren Zinkoxyds zur Trockne, unter Freiwerden von schweflicher Säure, ein Gemeng von Schwefelzink, Schwefel und schwefelsaurem Zinkoxyd erhalten wird. **FORDOS** u. **GÉLIS.**

**F. Schwefligsaures Zinkoxyd.** — Das Zinkoxyd löst sich in schweflicher Säure unter Wärmeentwicklung, und gibt kleine Krystalle von stechend styptischem Geschmack, wenig in Wasser, nicht in Weingeist löslich. **FOURCROY** u. **VAUQUELIN.** Die Lösung liefert beim Abdampfen perlgänzende Schuppen. **A. VOGEL** (*J. pr. Chem.* 29, 280). Die Lösung setzt beim Kochen ein basisches Salz ab, welches um so schwieriger löslich wird, je länger man kocht. **BERTHIER** (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 82). — Die Krystalle sind  $\text{ZnO}, \text{SO}_2 + 2\text{Aq.}$  **FORDOS** u. **GÉLIS.**

**G. Unterschweifelsaures Zinkoxyd.** — Man fällt unterschweifelsauren Baryt durch die angemessene Menge von Zinkvitriol, filtrirt und dampft ab. — Undeutliche, sehr herb schmeckende, luftbeständige Krystalle, beim Glühen 48,42

Proc. schwefelsaures Zinkoxyd lassend, sehr leicht in Wasser löslich, und beim Kochen der Lösung in schwefelsaures Zinkoxyd übergehend. HEEREN.

	Krystallisirt.		HEEREN.
ZnO	40,8	24,18	24,25
SO <sub>3</sub>	72	43,32	43,51
6HO	54	32,40	32,24
<hr/>			
ZnO, SO <sub>3</sub> + 6Aq	168,2	100,00	100,00

H. Schwefelsaures Zinkoxyd. — a. Achtel. — Fällt beim Verdünnen der concentrirten Lösung des halb-schwefelsauren Zinkoxyds mit mehr Wasser nieder. Sehr leichter, nach dem Trocknen lockerer Niederschlag. Er absorbiert nach dem Trocknen keine Kohlensäure. Geht bei längerem Stehen unter wässrigem einfach-schwefelsauren Zinkoxyd in viertel-saures Salz über. Zerfällt bei gelindem Glühen in ein Gemenge von Zinkoxyd und einfach-schwefelsaurem Zinkoxyd, welches sich durch Wasser ausziehen lässt. Löst sich nicht in Wasser. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 31, 181).

			SCHINDLER.
8ZnO	321,6	84,72	84,8
SO <sub>3</sub>	40	10,54	10,6
2HO	18	4,74	4,6
<hr/>			
8ZnO, SO <sub>3</sub> + 2Aq	379,6	100,00	100,0

b. Sechstel. — Bleibt bei der Behandlung von NH<sup>3</sup> + ZnO, SO<sub>3</sub> (III, 37) mit Wasser als weißes Pulver, welches beim Erhitzen 24,12 Proc. Wasser verliert und dann an der Luft wieder 8,4 Proc. anzieht. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 310).

	Trocken.			Gewässert.		KANZ.
6ZnO	241,2	85,77	6ZnO	241,2	64,98	64,22
SO <sub>3</sub>	40	14,23	SO <sub>3</sub>	40	10,78	10,96
			10HO	90	24,24	24,32
<hr/>						
6ZnO, SO <sub>3</sub>	281,2	100,00	+ 10Aq	371,2	100,00	100,00

c. Viertel. — 1. Man glüht Zinkvitriol bis zur theilweisen Zersetzung und kocht mit Wasser aus. — 2. Man kocht wässrigen Zinkvitriol mit Zink oder Zinkoxyd. — 3. Man fällt Zinkvitriol durch eine unzureichende Menge Kali, und löst den ausgewaschenen lockeren Niederschlag in kochendem Wasser. In allen 3 Fällen schießt das Salz beim Erkalten der heissfiltrirten Lösung an. A. VOGEL. Die Weise 2 ist die sicherste; bei Weise 3 darf man nur wenig Kali zufügen, bei weiterem Zusatz fällt ein basischeres Salz nieder. KÜHN (*Schw.* 60, 387). Auch bei längerem Zusammenstellen einer Zinkvitriollösung mit Zink oder bei langsamem Verdunsten der Lösung des halb-sauren Salzes in einem Glase mit enger Oeffnung schießt das Salz an. SCHINDLER. — Weise glänzende undurchsichtige Schuppen, A. VOGEL; lange, zarte, biegsame durchsichtige 4seitige Nadeln, an den Enden wie beim Zinkvitriol zugespitzt. SCHINDLER. Erscheint nach langsamem Trocknen als ein zartes, fett anzuführendes Pulver, und nach raschem Trocknen größerer Mengen als eine etwas zähe, fettig an-

zuführende Masse von mattem, etwas muschligem Bruche. KÜHN. Luftbeständig. Die lufttrocknen Krystalle verlieren zwischen 100 und 125°, ohne zu schmelzen und zu zerfallen, 21,7 Proc. (8 At.) Wasser, während 2 At. bleiben. Zerfällt bei gelindem Glühen in Zinkoxyd und, durch Wasser ausziehbares, einfach-schwefelsaures Zinkoxyd. SCHINDLER. Kaum in kaltem und heissem Wasser löslich, aber in kochender Zinkvitriollösung. KÜHN.

	At.	a	At.	b
ZnO	4	160,8	4	160,8
SO <sub>2</sub>	1	40	1	40
HO	2	18	4	36
		218,8		236,8
		100,00		100,00
	At.	c	At.	d
ZnO	4	160,8	4	160,8
SO <sub>3</sub>	1	40	1	40
HO	8	72	10	90
		272,8		290,8
		100,00		100,00

Nach SCHINDLER ist a das über 100°, d das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Salz; nach KÜHN ist b das etwas über 100°, und c das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Salz; nach GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 29) hat das Salz die Zusammensetzung von b.

d. *Halb.* — Wird in gelöstem Zustande erhalten: f. Wenn man eine concentrirte Zinkvitriollösung längere Zeit mit Zink oder Zinkoxyd hinstellt; — 2. wenn man aus der einen Hälfte einer concentrirten Zinkvitriollösung das Oxyd fällt, und dieses mit der andern Hälfte zusammenbringt. Die Lösung liefert beim Verdunsten keine Krystalle; sie zersetzt sich beim starken Kochen, beim langsamen Verdunsten oder beim Verdünnen mit viel Wasser unter Absatz des Salzes c. Sie wird durch Galläpfeltinctur gefällt. Zinkvitriol verliert durch Beimischung dieses Salzes seine Krystallisirbarkeit. SCHINDLER.

e. *Einfach.* — Zinkvitriol, weisser Vitriol, Gallitzenstein, *Vitriolum album s. Zinci.* — Das Zink löst sich in erhitztem Vitriolöl unter Entwicklung schwefliger Säure auf, in verdünnter Schwefelsäure bei der gewöhnlichen Temperatur unter Wasserstoffgasentwicklung. Nicht blofs löst sich reines Zink langsamer als unreines, sondern nach BARBOT (*J. Chim. med.* 17, 655) kommt es auch auf die Aggregation an. Zink, welches sich schwierig löst, liefert gar kein Gas mehr, wenn man es geschmolzen in Wasser graulirt; wird dieses aber wieder geschmolzen und in Tafeln gegossen, so gibt es viel Gas. — 1 Th. Vitriolöl, mit 80 Th. Wasser verdünnt, löst weniger Zink auf, wenn 1 Th. Salpetersäure beigelegt ist, als ohne diese, BIGRON; nach DÖBEREINER (*J. pr. Chem.* 1, 450), weil dann ein Theil der Schwefelsäure durch Ammoniak gesättigt wird; es entwickelt sich dabei immer auch Wasserstoffgas, bei grösseren Mengen von Salpetersäure jedoch Stickoxydgas. — Das Zinkoxyd vereinigt sich mit Vitriolöl unter starker Wärmeentwicklung. CADET (*Taschenb.* 1782, 26). — Das Salz wird im Großen dargestellt durch Rösten und nachheriges Auslaugen Schwefelzink enthaltender Erze und Abdampfen der Lauge bis zur Krystallisation. — Durch Schmelzen des Salzes in seinem Krystallwasser, Umrühren in



hölzernen Trögen mit hölzernen Schaufeln bis zum Krystallisiren, und Einpressen in Kisten erhält der käufliche Zinkvitriol das Ansehen des Hutzuckers. Er ist mit den (III, 6) genannten Stoffen verunreinigt, und lässt sich von ihnen durch die (III, 6—7) angegebenen Mittel befreien, nur nicht von der schwefelsauren Bittererde. Der Zinkvitriol von Goslar hält:  $\text{ZnO}$  15,00;  $\text{MgO}$  5,10;  $\text{MnO}$  3,24;  $\text{FeO}$  0,30;  $\text{SO}_3$  89,04;  $\text{Aq}$  47,00 (Verlust 0,82). WITTMANN (*Repert.* 55, 198). — Im Kleinen wird der Zinkvitriol durch Auflösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Die Reinigung desselben: (III, 6—8). — Durch Erhitzen der Krystalle nicht bis zum Glühen erhält man das wasserfreie Salz. Dieses ist weiß, zerreiblich, von ungefähr 3,40 spec. Gew. KARSTEN und von säuerlich styptischem Geschmacke. — Beim Glühen für sich wird es unter Entwicklung von trockner Schwefelsäure, schwefliger Säure und Sauerstoffgas erst zu Salz c, dann, in anfangender Weissglühhitze, zu reinem Zinkoxyd. Mit überschüssiger Kohle schwach geglüht, entwickelt es 2 Maass schwefligsaures auf 1 M. kohlen-saures Gas und lässt Zinkoxyd, mit Kohle und Spuren von Zink und Schwefelzink gemengt, woraus dann bei heftigerem Glühen Zink reducirt wird. Wird aber das Gemeng in einer Porcellanretorte rasch zum Weissglühen erhitzt, so entwickelt es bloß anfangs schwefligsaures Gas, aber, sobald es stark glüht, bloß Kohlenoxydgas mit wenig kohlen-saurem Gas, während Schwefelzink bleibt. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 63, 432; auch *J. pr. Chem.* 11, 65). Wasserstoffgas verwandelt das glühende Salz in Zinkoxyd-Schwefelzink. ARFVEDSON. Das mit Schwefel gemengte Salz entwickelt bei erst schwachem, dann starkem Glühen in einer irdenen Retorte viel schwefligsaures Gas und lässt Schwefelzink, mit noch etwas schwefelsaurem Zinkoxyd gemengt. VAUQUELIN, GAY-LUSSAC. Das Salz zersetzt sich mit wässrigem Salmiak in schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak und in salzsaures Zinkoxyd, und mit wässrigem Salpeter in schwefelsaures Zinkoxyd-Kali und salpetersaures Zinkoxyd. KARSTEN. Es wird durch wässrige Salzsäure nur gelöst, nicht zersetzt. KANE.

	Trocken.		WRNZEL.	SMITHSON-TENNANT.	THOMSON.
$\text{ZnO}$	40,3	50,12	46,19	50	52,90
$\text{SO}_3$	40	49,88	53,81	50	47,77
$\text{ZnO}, \text{SO}_3$	80,3	100,00	100,00	100	99,97

*Verbindungen mit Wasser.* Das durch Glühen entwässerte Salz nimmt das Wasser beim Befeuchten damit unter Wärmeentwicklung auf. GRAHAM. Es zieht in 3 Wochen aus mit Wasserdampf gesättigter Luft noch etwas mehr, als 7 At. Krystallwasser an, BRANDES; es zieht, fein gepulvert, aus der Luft im Sommer in 10 Tagen 76,9 Proc. (7 At.) Wasser an, dann nichts mehr. v. BLÜCHER.

a. *Einfach-gewässert.* — Bleibt beim Trocknen des 7fach-gewässerten Salzes an der Luft bei  $100^\circ$  oder im Vacuum neben Vitriolöl bei  $20^\circ$  zurück. SCHINDLER, GRAHAM.

Scheidet sich aus der kochend gesättigten Lösung des Zinkvitriols in Wasser beim Erkalten in Krystallkörnern ab. GRAHAM. Verliert sein 1 At. Wasser noch nicht bei 205°, aber nahe bei 238°, GRAHAM; bei dieser Temperatur wird jedoch zugleich ein wenig Schwefelsäure verflüchtigt. THOMSON (*Ann. Phil.* 26, 364), SCHINDLER.

ZnO	40,3	45,07
SO <sup>3</sup>	40	44,84
HO	9	10,09
<hr/>		
ZnO, SO <sup>3</sup> + HO	89,3	100,00

β. Zweifach-gewässert. — 1. Die Krystalle des 7fach-gewässerten Salzes zerfallen bei 50° unter Verlust von 31,4 Proc. Wasser zu einem weissen Pulver. SCHINDLER. — 2. Auf einer mit Schwefelsäure übersättigten Lösung des Zinkvitriols, nahe bei 100° abgedampft, bildet sich eine Salzrinde, mit dichten wasserhellen Krystallen besetzt, die in kaltem Wasser sogleich undurchsichtig werden, SCHINDLER; eben so gibt die concentrirte Lösung des Zinkvitriols, in der Siedhitze mit Vitriolöl versetzt, ein Krystallpulver von derselben Zusammensetzung (nur von anhängender Schwefelsäure verunreinigt), welches sich bei der Digestion mit Weingeist von 0,856 spec. Gew. in 5fach-gewässertes Salz verwandelt, KÜHN. — 3. Das Pulver des 7fach-gewässerten Salzes verwandelt sich beim Kochen mit absolutem Weingeist in einen raschen Sand von zweifach-gewässertem. KÜHN.

			(2)	(3)
ZnO	40,3	40,94	39,11	41,29
SO <sup>3</sup>	40	40,73	41,89	41,21
2 HO	18	18,33	19,00	17,53
<hr/>				
ZnO, SO <sup>3</sup> + 2Aq	98,2	100,00	100,00	100,03

γ. Drittehalb-gewässert. — Eine concentrirte wässrige Lösung des Zinkvitriols, etwas freie Säure haltend, längere Zeit hingestellt, liefert bei 0° neben Krystallen des 7fach-gewässerten Salzes, das Salz γ in undurchsichtigen luftbeständigen Rhomboedern, welche beim Erhitzen ohne Schmelzung ihr Wasser verlieren. ANTHON (*J. pr. Chem.* 10, 352). vgl. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 73, 367).

			ANTHON.
2 ZnO	80,4	35,99	36,00
2 SO <sup>3</sup>	80	35,81	36,10
7 HO	63	29,20	27,81
<hr/>			
(ZnO, SO <sup>3</sup> + 2Aq) + (ZnO, SO <sup>3</sup> + 5Aq)	223,4	100,00	100,00

δ. Fünffach-gewässert. — 1. Die Lösung des Zinkvitriols, zwischen 40 und 50° abgedampft, bedeckt sich mit einer, aus diesem Salze bestehenden, Rinde. SCHINDLER. — 2. Das feingepulverte 7fach-gewässerte Salz, mit Weingeist von 0,856 spec. Gew. gekocht, liefert einen gleichförmigen Brei, der dann zu einer harten, krystallischen Masse von fettglänzendem Bruche gesteht. Ganze Zinkvitriol-Krystalle wer-

den in kaltem Weingeist langsam durch und durch undurchsichtig, in kochendem sogleich. KÜHN.

			KÜHN.	SCHINDLER.
			(2)	(1)
ZnO	40,3	32,11	32,05	64
SO <sub>3</sub>	40	31,95	31,08	
5HO	45	35,94	36,92	36
ZnO, SO <sub>3</sub> + 5Aq	125,3	100,00	100,00	100

1. *Sechsfach-gewässert.* — Schiefst aus der wässrigen Lösung bei einer Temperatur über 30° in schiefen rhombischen Säulen an. Ein Krystall des 3fach-gewässerten Salzes, über 52° erwärmt, wird undurchsichtig, weil er sich in ein Aggregat kleiner Krystalle des 6fach-gewässerten Salzes verwandelt. MITSCHERLICH. Auch hier gilt die (II, 234, oben) gegebene Berichtigung.

2. *Siebenfach-gewässert.* — Dieses ist die gewöhnliche Form des Zinkvitriols. — Schiefst aus der wässrigen Lösung unter 30° an. Grofse, wasserhelle Säulen des 2 u. 2gliedrigen Systems. Fig. 73; u': u = 91° 7'; u': m = 135° 33'; u': t = 134° 27'; u': der Fläche darüber = 128° 58'; y: m = 120°; l: t = 119° 23'; spaltbar nach t. BROOKE (Ann. Phil. 22, 437). Spec. Gew. 2,036 MOHS. Die Krystalle verwittern schwach an der Luft; bei 100° verlieren sie 37,315 (6 At.), dann bei gelindem Glühen noch 6,965 (1 At.) Wasser. KÜHN. Die Krystalle, mit kochendem Wasser übergossen, werden unter Knistern undurchsichtig. SCHINDLER. 1 Th. der Krystalle löst sich in 0,923 Wasser von 17,5° zu einer Lösung von 1,4353 spec. Gew. KARSTEN; heifses Wasser löst noch mehr. Auch heifser Weingeist, selbst absoluter, löst eine Spur. KÜHN.

			MITSCHERLICH.	THOMSON.	KÜHN.
ZnO	40,3	28,07	55,24	28,95	28,02
SO <sub>3</sub>	40	27,93		27,64	27,70
7HO	68	44,00	44,76	43,41	44,28
ZnO, SO <sub>3</sub> + 7Aq	148,3	100,00	100,00	100,00	100,00

f. *Zweifach-schwefelsaures Zinkoxyd.* — Zufällig erhalten. Wasserhelle, schief rhombische Säulen. Fig. 81 mit f-Fläche und einigen andern. u': u = 111°; l: u' oder u = 106°; l: f nach hinten = 116°. Schmilzt beim Erhitzen unter Entwicklung von Schwefelsäure-haltendem Wasser, und lässt beim Glühen 40 Proc. einfach-saures Salz. Löst sich etwas schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser. V. KOBELL (J. pr. Chem. 28, 492).

			KOBELL.
Zn	40,3	19,98	20,00
2SO	80	39,76	39,66
9HO	81	40,26	40,34
ZnO, 2SO <sub>3</sub> + 9Aq	201,2	100,00	100,00

I. *Schwefelkohlenstoff - Schwefelsink.* — Zinksalze geben mit wässrigem Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium einen gelbweissen Niederschlag, der beim Trocknen blass rothgelb und durchscheinend wird. BERZELIUS.

**K. Schwefelphosphor-Schwefelsink.** — Schwefelzink, durch Fällung eines Zinksalzes mit Hydrothion-Ammoniak und Glühen des Niederschlags in einem Strom von Hydrothiongas dargestellt, wird in der ersten von 2 Kugeln, welche an eine Glasröhre geblasen sind, mittelst des Stechhebers mit Einfachschwefelphosphor übergossen, und in einem Strom von Wasserstoffgas sehr behutsam, zuletzt bis zur Verflüchtigung des überschüssigen Schwefelphosphors, erhitzt. Wenn durch zu starke Hitze die rothe Masse wieder weiß werden wollte, so lässt man erkalten, bis der Schwefelphosphor die Masse wieder durchdrungen hat, und erwärmt dann von Neuem. — Schön mennigrothes Pulver. — Zerfällt bei der Destillation noch unter der Glühhitze in Schwefelphosphor, welcher als blassgelbe Flüssigkeit übergeht, und zurückbleibendes weißes Schwefelzink. Entzündet sich leicht, und lässt, zuletzt bis zum Glühen erhitzt, geschmolzenes einfach-phosphorsaures Zinkoxyd. Es löst sich in Salzsäure unter reichlicher Hydrothionentwicklung und unter Abscheidung von rothem pulverigen Zweidrittel-Schwefelphosphor. BERZELIUS (*Ann. Pharm.* 46, 150).

			BERZELIUS.
2 ZnS	86,4	48,31	45
3 P	94,2	42,32	} 55
2 S	32	14,37	
2 ZnS, P <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	222,6	100,00	100

## Zink und Selen.

**A. Selen-Zink.** — Die Verbindung erfolgt sehr unvollständig durch Zusammenschmelzen, wobei sich nach dem Verdampfen des Selens nur ein schwefelgelber Ueberzug von Selen-Zink auf dem Zink zeigt, jedoch leicht, unter Explosion, wenn man Selendämpfe über rothglühendes Zink leitet. — Citronengelb, pulverig. — Kalte verdünnte Salpetersäure löst das Zink unter Salpetergasentwicklung auf; das sich zuerst abscheidende Selen löst sich dann beim Erwärmen als selenige Säure. BERZELIUS.

**Gewässertes Selen-Zink oder Hydroselen-Zinkoxyd.** — Wässriges Hydroselen-Kali gibt mit Zinksalzen einen blassrothen Niederschlag, welcher an der Luft durch Zersetzung des Hydroselens dunkler roth wird; nicht in Wasser löslich. BERZELIUS.

**B. Selenigsaures Zinkoxyd.** — a. *Einfach.* — Weißes, nicht in Wasser lösliches Pulver. Schmilzt in der Hitze unter Wasserverlust zu einer gelben, durchsichtigen, nach dem Erkalten weißen Masse von krystallischem Bruch. Dieselbe geräth bei schwacher Weißglühhitze ins Kochen, und verwandelt sich unter Sublimation von seleniger Säure in ein unschmelzbares, nicht weiter zersetzbares *basisches Salz*.

b. *Zweifach.* — Durch Auflösen von a in seleniger Säure. Durchsichtige, rissige, gummiartige, leicht in Wasser lösliche Masse. BERZELIUS.

**C. Selensaures Zinkoxyd.** —  $\text{ZnO}, \text{SeO}_3 + 7\text{Aq}$ . Die zum 4gliedrigen System gehörenden Krystalle sind mit denen des schwefelsauren und des selensauren Nickeloxyds isomorph. *Fig. 37*;  $\alpha : c'' = 189^\circ 53'$ ; spaltbar nach der Entscheidungsfäche p. **MITSCHERLICH** (*Pogg.* 12, 144).

#### Zink und Iod.

**A. Iod-Zink.** — Beide Stoffe vereinigen sich leicht, unter schwacher Wärmeentwicklung, zu einer farblosen, leicht schmelzbaren Materie, die sich beim Erhitzen in schönen, 4seitigen Nadeln sublimirt. **GAY-LUSSAC**. — Aus der wässrigen Lösung schießt das Iodzink beim Abdampfen und Erkalten in Oktaedern an, **BERTHEMOT** (*J. Pharm.* 14, 610), und beim langsamen Verdunsten unter einer lufthaltenden Glocke neben Vitriolöl in wasserfreien Cubo-Oktaedern, **RAMMELSBURG** (*Pogg.* 48, 665). — Zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft in Zinkoxyd und Ioddampf. **GAY-LUSSAC**. Zieht bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft neben Wasser auch Sauerstoff an, und zersetzt sich. **BUCHNER** (*Repert.* 66, 204). Gibt mit Vitriolöl schweflige Säure, Iod und schwefelsaures Zinkoxyd. Liefert mit den Iodmetallen der Alkalien schnell zerfließende Krystalle. **RAMMELSBURG**.

			<b>RAMMELSBURG.</b>
Zn	82,2	20,35	20,347
J	126	79,65	
ZnJ	158,2	100,00	

**Wässriges Iodzink oder Hydriod-Zinkoxyd.** — Das Iodzink zerfließt an der Luft. Dieselbe Lösung erhält man durch Zusammenbringen von Zink, Iod und Wasser bis zur Entfärbung. Farblose, etwas säuerliche Flüssigkeit, 24 Proc. Oxyd auf 76 Hydriod haltend. **GAY-LUSSAC**. Die sehr concentrirte Lösung [mit Oxyd überladen?] lässt bei der Verdünnung mit Wasser gallertartiges Zinkoxydhydrat, 'frei von Iod, fallen. **RAMMELSBURG**.

**B. Zinkoxyd-Iodzink.** — Die durch längere Digestion von Zink mit Iod und Wasser erhaltene Flüssigkeit, heiss filtrirt, trübt sich beim Erkalten unter Absatz dieser Verbindung. **W. MÜLLER** (*J. pr. Chem.* 26, 441).

**C. Wässriges Zweifach-Iodzink oder hydriodiges Zinkoxyd.** — Das wässrige Iodzink nimmt unter brauner Färbung noch eben so viel Iod auf, wie es bereits enthält. **BAUP**.

**D. Iod-Zinkoxyd?** — Zinkoxyd, mit Iod bis zu  $200^\circ$  erhitzt, nimmt Iod auf, das sich bei Zusatz von Säure abscheidet. **GROUVILLE**.

**E. Iodsaures Zinkoxyd.** — Wässrige Iodsäure wirkt anfangs auf Zink unter Aufbrausen ein, doch hört dieses wegen Bildung eines schwer löslichen Salzes bald auf. **CONNELL** (*N. Edinb. Phil. J.* 11, 72). Iodsäure und iodsäures Kali fallen nach einiger Zeit den Zinkvitriol. **PLEISCHL**. — Man mischt die Lösung von 1 At. Zinkvitriol mit der von 1 At.

iodsaurem Natron, dampft zur Trockne ab, und zieht das schwefelsaure Natron durch Wasser aus. RAMMELSBURG (Pogg. 44, 563). — Kleine Krystallkörner, oder Krystallpulver. — Entwickelt beim Glühen Ioddampf und Sauerstoffgas unter Sublimation von etwas nadelförmigem Iodzink, und lässt Zinkoxyd, mit sehr wenig, durch Wasser ausziehbarem, Iodzink gemengt. RAMMELSBURG. Schmilzt und verpufft schwach auf glühenden Kohlen. BERZELIUS. Löst sich in 114 Th. Wasser von 15°, in 76 Th. kochendem; löst sich auch in Salpetersäure und Ammoniak. RAMMELSBURG.

	Krystallisirt.	RAMMELSBURG.	
ZnO	40,3	17,93	91,78
JO <sup>5</sup>	166	74,04	
2HO	18	8,08	8,82
ZnO, JO <sup>5</sup> + 2Aq	224,3	100,00	100,00

## Zink und Brom.

A. *Brom-Zink.* — Selbst das erhitzte Zink, auf welches man Brom tropfelt, nimmt es nicht auf. LÖWIG. — 1. Man leitet Bromdampf über glühendes Zink, bis es in eine farblose Flüssigkeit verwandelt ist. BERTHEMOT. — 2. Man löst Zink in wässrigem Hydrobrom, was unter Wasserstoffgasentwicklung erfolgt, BALARD, dampft ab, und unterwirft den Rückstand der Sublimation. LÖWIG. — Sublimirt sich in weissen Nadeln, zu einer hellgelben (farblosen, BERTHEMOT) Flüssigkeit schmelzbar. LÖWIG. Schmeckt süß und styptisch. Wird durch Salpetersäure zersetzt. BERTHEMOT.

	BERTHEMOT.		
Zn	32,2	29,11	29,25
Br	78,4	70,89	70,75
ZnBr	110,6	100,00	100,00

*Gewässertes Bromzink oder Hydrobrom-Zinkoxyd.* — Das Bromzink zerfließt rasch an der Luft, LÖWIG, und erhitzt sich stark mit Wasser, BERTHEMOT. Die farblose Lösung liefert beim Abdampfen kleine Krystalle, LÖWIG; bis zur Salzhaut abgedampft, gesteht sie beim Erkalten zu einer aus unedentlichen Krystallen bestehenden Masse, BERTHEMOT; im Vacuum verdunstet, liefert sie keine Krystalle, sondern erstarrt zu einer oberflächlich verwitterten, sehr zerfließlichen Masse, RAMMELSBURG. — Das Bromzink löst sich auch in Ammoniak, Salzsäure, Essigsäure, Weingeist und Aether. BERTHEMOT.

Wässriges Brom löst langsam etwas Zinkoxyd auf; die Lösung wirkt nicht bleichend, sondern enthält Bromzink und bromsaures Zinkoxyd. BALARD (J. pr. Chem. 4, 177).

B. *Bromsaures Zinkoxyd.* — Durch Auflösen von kohlensaurem Zinkoxyd in wässriger Bromsäure und Abdampfen erhält man luftbeständige Oktaeder mit Würfflächen. Sie verwittern im Vacuum neben Vitriöl. Sie schmelzen über 100°, verlieren aber ihr Krystallwasser erst bei 200° völlig, bei welcher Temperatur sie sich jedoch vollständig in Brom-

dampf, Sauerstoffgas und sehr lockeres Zinkoxyd zersetzen. Sie lösen sich in 1 Th. kaltem Wasser. RAMMELSBURG (Pogg. 52, 90).

			RAMMELSBURG.
ZnO	40,2	18,91	16,44
BrO <sup>5</sup>	118,4	55,69	59,81
6HO	54	25,40	25,26
ZnO, BrO <sup>5</sup> + 6Aq	212,6	100,00	100,00

### Zink und Chlor.

**A. Chlor-Zink.** — *Zinkbutter, Butyrum Zinci.* — 1. Dünne Blättchen Zink verbrennen in Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur mit weißem Lichte zu Chlorzink. H. DAVY. Zink, in einem Strom von trockenem Chlorgas nahe bis zum Schmelzen erhitzt, nimmt es unter lebhaftem Funkensprühen auf. BERZELIUS. — 2. Man erhitzt 1 Th. Zinkfeile mit 2 Quecksilbersublimat. PORT. — 3. Man bereitet eine wässrige Lösung des Chlorzinks (s. u.), dampft zur Trockne ab, und erhitzt den Rückstand in einer Glasröhre mit enger Mündung bis zum Rothglühen. J. DAVY (Schw. 10, 331). Bei der sehr hohen Temperatur, welche zur völligen Entwässerung nöthig ist, entweicht Salzsäure, und dem Chlorzink mischt sich Zinkoxyd bei. MORRISON (Ann. Chim. Phys. 69, 240). — 4. Man glüht die zur Trockne abgedampfte Lösung in einer Retorte bis zum Ueberdestilliren des Chlorzirks. PORT, BRANDT. — 5. Man destillirt 1 Th. Zinkoxyd mit 2 Th. Salmiak bei gewechselter Vorlage. LESAGE. — 6. Man destillirt entwässerten Zinkvitriol mit gleichviel Kochsalz. (Crell chem. J. 1, 116.)

Weißlichgrau, halbdurchsichtig, weich wie Wachs; schmilzt nach H. DAVY etwas über 100°, nach J. DAVY vor dem matten Rothglühen, und wird beim Erkalten erst zähe, dann fest. Sublimirt sich in der Glühhitze in weißen Nadeln. — Schmeckt, auch in verdünntem Zustande, brennend und ekelerregend. PAPENGUTH. — Zerfällt in der Wärme mit Phosphorwasserstoffgas in salzsaures Gas und Phosphorzink. H. ROSE. Entwickelt mit kaltem Vitriolöl rasch alle Salzsäure, während schwefelsaures Zinkoxyd bleibt. A. VOGEL. — Geht mit Salmiak und Chlorkalium Verbindungen ein.

J. DAVY.				Oder:		WENZEL.
Zn	32,2	47,68	50	ZnO	40,2	59,47
Cl	35,4	52,37	50	Cl — O	27,4	40,53
ZnCl	67,6	100,00	100		67,6	100,00

**Gewässertes Chlorzink oder salzsaures Zinkoxyd.** — Das Chlorzink zerfließt an der Luft. — Das Zink löst sich in wässriger Salzsäure, unter Wasserstoffgasentwicklung, zu einer farblosen Flüssigkeit auf. (Schema 9.) Man kann auch Zinkvitriollösung durch salzsauren Kalk fällen, das Filtrat abdampfen, und von dem noch niedergefallenen Gyps scheiden. PAPENGUTH (Scher. Ann. 2, 143). — Die Lösung, bis zur Syrupdicke abgedampft, und, weil sie dabei etwas Säure

verliert, mit wenig concentrirter Salzsäure versetzt, liefert kleine, höchst zerföfliche Oktaeder. SCHINDLER.

	Krystallsirt.	SCHINDLER.	
Zn	32,2	42,04	39,80
Cl	35,4	46,31	43,81
HO	9	11,75	16,39
<hr/>			
ZnCl + Aq	76,6	100,00	100,00

Zinkoxydul, Bleioxydhydrat und Quecksilberoxyd fallen aus wässrigem salzsauren Zinkoxyd in der Siedhitze alles Zink, wohl als Zinkoxyd-Chlorzink. DEMARÇAY (*Ann. Pharm.* 11, 251).

**B. Zinkoxyd-Chlorzink oder basisch salzsaures Zinkoxyd.** — a. Beim Abdampfen des wässrigen Chlorzinks bis zur Syrupdicke entweicht Salzsäure; der Syrup geseht daher beim Erkalten gallertartig, wohl durch Ausscheidung eines noch basischeren Salzes, welches sich bei jedesmaligem Erwärmen wieder löst. Wasser gibt mit dem Syrup einen weissen voluminösen Niederschlag, und die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Galläpfeltinctur gefällt. SCHINDLER. Eine ähnliche, durch Wasser fällbare, Lösung erhält man durch Sättigen warmer concentrirter Salzsäure mit Zinkoxyd.

b.  $\text{ZnCl}_2, 3\text{ZnO}$ . — 1. Man kocht ziemlich concentrirtes wässriges Chlorzink mit Zinkoxyd, und filtrirt; beim Erkalten fällt die Verbindung nieder. — 2. Man fällt salzsaures Zinkoxyd durch eine unzureichende Menge von Ammoniak, und digerirt den Niederschlag mit der Flüssigkeit. Nach (1) feine, perlgänzende Oktaeder, nach (2) zartes weisses Pulver. Löst sich wenig in Wasser, besser in wässrigem Chlorzink, leicht in Säuren und ätzendem Ammoniak oder Kali. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 36, 45).

	SCHINDLER.		
ZnCl	67,6	32,78	32,5
3 ZnO	120,6	58,49	58,8
2 HO	18	8,73	8,7
<hr/>			
ZnCl, 3ZnO + 2Aq	206,8	100,00	100,0

Die von SCHINDLER analysirte Verbindung scheint bei 100° getrocknet zu sein; die bei 38° getrocknete hält 4 At. Wasser. KANE.

c.  $\text{ZnCl}_2, 6\text{ZnO}$ . — f. Scheidet sich bei der Zersetzung von  $\text{NH}_3, \text{ZnCl}$  oder von  $\text{NH}_3, 2\text{ZnCl}$  durch Wasser ab. — 2. Fällt nieder, wenn man zu wässrigem Chlorzink so lange Ammoniak fügt, bis sich ein Theil des Niederschlags wieder löst. — Weisses, geschmackloses, nicht in Wasser lösliches Pulver. Entwickelt beim Glühen Wasser und Chlorzink, und lässt einen Rückstand, aus welchem Wasser Chlorzink zieht, während eine noch Oxyd-reichere Verbindung bleibt. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 296).

	Bei 82° getrocknet.		KANE.
ZnCl	67,6	18,03	19,13
6 ZnO	241,2	66,48	65,85
6 HO	54	14,89	15,02
<hr/>			
ZnCl, 6ZnO + 6Aq	362,8	100,00	100,00

Die bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Verbindung hält 23,25 Proc. (10 At.) Wasser; die bei hoher Temperatur getrocknete zieht an



der Luft 15 Proc. (4 At.) Wasser an, die sich bei 100° nicht austreiben lassen. KANE.

d.  $\text{ZnCl}_2 \cdot 9\text{ZnO}$ . — 1. Fällt beim Verdünnen des Syrups a mit Wasser nieder. — 2. Wird, jedoch etwas Ammoniakhaltend, dargestellt durch Fällen des wässrigen Chlorzinks mit unzureichendem Ammoniak, und baldiges Filtriren. SCHINDLER. — 3. Man fügt so lange Kali zu wässrigem Chlorzink, bis das Gemisch anfängt alkalisch zu reagiren. KANE. — Sehr zartes weißes Pulver. Lässt sich durch Kochen mit kohlensaurem Kali nicht völlig von Chlor befreien. Geht bei der Digestion mit wässrigem Chlorzink in die Verbindung b über. Löst sich nicht in Wasser, schwieriger, als b in Ammoniak, aber leicht in Säuren. SCHINDLER.

		SCHINDLER (1).	
$\text{ZnCl}_2$	67,6	14,81	14,41
$9\text{ZnO}$	361,8	79,27	79,88
$8\text{HO}$	27	5,92	5,71
$\text{ZnCl}_2 \cdot 9\text{ZnO} + 8\text{Aq}$		456,4	100,00
		100,00	100,00

Das nach (3) erhaltene Salz hält 5,92 Proc. Chlor und 22,69 (14 At.) Wasser; nach völligem Austrocknen zieht es an der Luft 4 At. an. KANE.

C. *Unterchlorigsaures Zinkoxyd*. — Die Lösung des Zinkoxyds in wässriger unterchloriger Säure zersetzt sich, wenn sie überschüssige Säure hält, von selbst in Sauerstoffgas, wenig Chlorgas, Chlorzink und chloresaures Zinkoxyd; aber auch bei Ueberschuss von Zinkoxyd lässt sie sich nicht ohne Zersetzung abdampfen, und beim Erhitzen entwickelt sie unterchlorige Säure, wahrscheinlich mit etwas Sauerstoffgas, und setzt ein weißes, perlglänzendes Oxychloret ab, welches von selbst in Chlorzink, chloresaures Zinkoxyd, Sauerstoffgas und wenig Chlorgas zerfällt. BALARD. — Zinkvitriol, mit überschüssigem unterchlorigsauren Kalk gemischt, gibt einen aus Zinkoxyd und schwefelsaurem Kalk bestehenden Niederschlag, und eine Flüssigkeit, welche kein Zinkoxyd, sondern unterchlorigsauren Kalk mit überschüssiger Säure hält. BALARD. — 1 At. wässriges Chlor löst 1 At. Zinkoxyd. Die wasserhelle Lösung entfärbt selbst nach viertelstündigem Kochen noch stark die Indiginctur; beim Abdampfen zur Trockne zerfällt sie in Chlorgas und Zinkoxyd. GROUVILLE (Ann. Chim. Phys. 17, 37). Die Lösung zerfällt bei der Destillation in etwas unterchlorige Säure, welche übergeht, in gelöst bleibendes Chlorzink und niederfallendes Oxychloret. BALARD.

D. *Chloresaures Zinkoxyd*. — 1. Man löst kohlensaures Zinkoxyd in wässriger Chlorsäure. Metallisches Zink löst sich in der Säure ohne [unter schwachem] Aufbrausen zu salzsaurem und chloresaurem Zinkoxyd auf. VAUQUELIN. — 2. Man leitet Fluorsiliciumgas durch in Wasser vertheiltes kohlensaures Zinkoxyd, kocht die filtrirte Lösung mit der angemessenen Menge von chloresaurem Kali, und filtrirt vom Fluor-Siliciumkalium ab. O. HENRY (J. Pharm. 25, 289). — Das chloresaure Zinkoxyd krystallisirt, wie es scheint, in Oktaedern; schmeckt sehr herb. — Zersetzt sich auf glühenden Kohlen mit gelblichem

Lichte, ohne eigentliche Verpuffung. Mit Schwefelsäure färbt es sich gelblich, und riecht dann nach Chloroxyd, ohne die salpetersaure Silberauflösung zu fällen. In Wasser und Weingeist löslich. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 95, 118).

**E. Ueberchorsaures Zinkoxyd.** — 1. Durch Fällen des überchlorsauren Baryts mit Zinkvitriol, und Abdampfen des Filtrats. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 805). — 2. Wird wie das chlorsaure Kali nach Weise (2) erhalten. Auf das aus 5 Th. Zinkvitriol durch überschüssiges kohlensaures Natron gefällte kohlensaure Zinkoxyd kommen, nach seiner Umwandlung in Fluor-Siliciumzink, 4 Th. überchorsaures Kali. Das bis zum Syrup abgedampfte Filtrat liefert an einem warmen Orte Krystalle. O. HENRY. Büschelförmig vereinigte Säulen, zerfließlich, in Weingeist löslich. SERULLAS.

#### Zink und Fluor.

**A. Fluor-Zink.** — Flusssaures Kali, mit Zinkvitriolauflösung vermischt, erregt einen gallertartigen Niederschlag, der sich beim Trocknen in ein weißes, geschmackloses Pulver verwandelt. Dasselbe erhält man beim Digeriren der wässrigen Flusssäure mit überschüssigem Zink. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Schiefst aus der Auflösung in wässriger Flusssäure beim Abdampfen in kleinen, weißen, undurchsichtigen Krystallen an, vom Geschmack der Zinksalze. Löst sich schwierig in reinem Wasser, etwas leichter in Flusssäurehaltendem, so wie in Salz- und Salpeter-Säure; leicht in wässrigem Ammoniak; liefert mit den Fluormetallen der Alkalien farblose, schwer lösliche Verbindungen. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 26):

**Wässriges flusssaures Fluorzink oder saures flusssaures Zinkoxyd.** — Durch Auflösen des Fluorzinks in wässriger Flusssäure; durch Auflösen des Zinks in überschüssiger wässriger Flusssäure, unter Wasserstoffgasentwicklung. SCHEKLE, GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

**C. Fluor-Boronzink oder flusssaures Boraxsäure-Zinkoxyd.** —  $\text{ZnF}_2, \text{BF}_3$ . — Man löst Zink in wässriger 4fach-flusssaurer Boraxsäure, bis sich in der Kälte kein Wasserstoffgas mehr entwickelt. Die Auflösung gibt beim Abdampfen einen Syrup, welcher in der Kälte gesteht und an der Luft zerfließt. BERZELIUS.

#### Zink und Stickstoff.

**A. Stickstoff-Zink?** — Ein langer Glastrog hält Wasser mit Salmiakstücken; in das eine Ende desselben taucht ein Platindrath, welcher vom — Pol einer 6paarigen Grove'schen Batterie (I, 374) kommt; in das andere Ende eine Zinkkugel, welche mit dem + Pol verbunden ist. Am — Drath setzt sich bald eine schwammige blättrige Masse ab, von der Farbe des Graphits, welche wächst und sich vermöge der anhängenden Gasblasen erhebt. Auf dem Filter mit Wasser gewaschen, und bei gelinder Wärme getrocknet, erscheint sie grau, ohne Metallglanz; von 4,6 spec. Gew., und die Elektricität leitend. — 5 Gran der Sub-

stanz entwickeln beim Glühen 9,73 Cubikzoll engl. eines Gemenges von 3 bis 4 Maafs Stickgas auf 1 M. Wasserstoffgas; da das zuletzt, beim Glühen entwickelte Gas am meisten Wasserstoffgas hält, so scheint dieses von der Zersetzung noch anhängenden Wassers herzurühren; denn es setzt sich auch Feuchtigkeit in der Röhre ab. Der geglühte Rückstand zeigt sich ohne Aenderung der Farbe zusammengezogen. — Das Stickstoffzink löst sich in wässrigen Säuren gleich Zink, aber dem entwickelten Wasserstoffgas ist ein wenig Stickgas beigemengt. GROVE *Phil. Mag. J. 19, 98*; auch *Pogg. 54, 101*).

**B. Salpetersaures Zinkoxyd. — a. Achtel. — 1.** Man erhitzt das Salz c, bis es beinahe fest ist. GROUVELLE (*Ann. Chim. Phys. 19, 137*). Schmelzt man das Salz c bis zur Entwicklung eines Theils der Säure, so erscheint es anfangs noch klar. (Die Masse löst sich nach dem Erkalten unter Rücklassung eines weissen basischen Salzes.) Bei stärkerem Säureverlust erscheint die geschmolzene Masse rübe, und lässt, nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, ein gelbliches Pulver von Salz a. SCHINDLER. — **2.** Man fällt das Salz c durch eine unzureichende Menge Ammoniak. GROUVELLE. Der Niederschlag hält etwas Ammoniak. SCHINDLER.

			GROU- VELLE (1).	SCHIND- LER (1).	GROU- VELLE (2).
4ZnO	381,6	81,71	81,69	81,70	78,13
NO <sup>5</sup>	54	13,72	13,75	13,76	13,13
2HO	18	4,57	4,56	4,54	8,74

4ZnO, NO<sup>5</sup> + 2Aq 393,6 100,00 100,00 100,00 100,00

Das nach (2) erhaltene Salz enthält 4 At. Wasser. GROUVELLE.

**b. Viertel. —** Das Salz a, mit der Lösung des Salzes c digerirt, schwillt auf, wird weifs, und erscheint nach dem Trocknen sehr locker. SCHINDLER.

			SCHINDLER.
4ZnO	160,8	69,07	68,90
NO <sup>5</sup>	54	23,19	23,41
2HO	18	7,74	7,69
4ZnO, NO <sup>5</sup> + 2Aq	232,8	100,00	100,00

Die wässrige Lösung von c, mit Zinkoxyd gekocht, nimmt hiervon nichts auf. SCHINDLER.

**c. Einfach. —** Die Salpetersäure löst das Zink rasch unter sehr heftiger Wärmeentwicklung und unter Entbindung von Stickgas, Stickoxydul- und Stickoxyd-Gas auf (1, 787, b. 810, unten). Das Salz krystallisirt aus der sehr concentrirten Lösung in wasserhellen, gedrückten, gestreiften, 4seitigen Säulen, mit 4 Flächen zugespitzt, von scharfem Geschmacke. — Schmilzt in der Hitze und entwickelt bei 100° 8 Proc. (3 At.) Wasser; die übrigen 3 At. entwickeln sich erst bei einer Hitze, bei welcher auch die Salpetersäure ausgetrieben wird. GRAHAM. Diese geht anfangs mit Wasser zersetzt über, hierauf als Untersalpetersäuredampf und Sauerstoffgas. SCHINDLER. Verpufft auf glühenden Kohlen mit rother Flamme. — Zerfliesst an der Luft; leicht in Wasser und Weingeist löslich. Bleioxydhydrat fällt aus der Lösung beim Kochen das Zinkoxyd vollständig als basisches Salz. DEMARÇAY.

	Krystallwtr.		GRAHAM.	SCHINDLER.
ZnO	40,2	27,12	26,84	25,6
NO <sub>5</sub>	54	36,44		34,5
6HO	54	36,44		39,9
ZnO, NO <sub>5</sub> + 6Aq		148,9	100,00	100,0

Nach GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 17) und MILLON (*Compt. rend.* 14, 905) halten die Krystalle 6 At. Wasser, nach SCHINDLER 7.

**C. Zinkoxyd-Ammoniak.** — 1. Das Zinkoxydhydrat löst sich leicht in wässrigem Ammoniak. — Geglühtes Zinkoxyd löst sich nach FINNHABER nicht, nach SCHINDLER sehr wenig; aber Spuren verschiedener Ammoniak- oder Kali-Salze begünstigen nach SCHINDLER auffallend die Lösung. Am kräftigsten wirken die Salze der Phosphorsäure, hierauf folgen die der Arsen-, Salz-, Schwefel-, Salpeter-, Essig-, Kohlen-, Wein-, Citron- und endlich die der schwefeligen Säure; bei Bernsteinsäure und Benzoesäure muss das Ammoniak sehr verdünnt werden, wenn die Lösung erfolgen soll. Borax-, Hydriod-, Chlor-, arsenige, Klee- und Gallus-Säure begünstigen nicht die Lösung, sondern treten bei der Digestion nebst etwas Ammoniak an das Oxyd. Fügt man z. B. zu Ammoniak, in welchem Zinkoxyd vertheilt ist, einige Tropfen phosphorsaures Ammoniak oder Kali, so erfolgt, besonders beim Erwärmen, augenblickliche Lösung. SCHINDLER. Hieraus erklärt sich wohl FINNHABER's Beobachtung (*Schw.* 42, 246), nach welcher sich das aus Zinkvitriol durch Ammoniak gefällte [Schwefelsäure-haltende] Oxyd auch nach dem Glühen schnell in Ammoniak löst. — 2. Zink, unter Ammoniak mit Eisen in Berührung, löst sich unter Wasserstoffgasentwicklung langsam zu Zinkoxyd-Ammoniak. RUNGE. Auf diese Art lässt sich ohne alle Beimischung einer Säure eine höchst concentrirte Lösung erhalten; 100 Th. einer solchen, aus welcher sich nach Entfernung des Eisens und Zinks schon Krystalle von Zinkoxydhydrat abgesetzt hatten, hielten 3,95 Th. (1 At.) Zinkoxyd auf 7,69 Th. (etwas über 4 At.) Ammoniak. SCHINDLER. Ohne Eisen erfolgt die Lösung langsamer. — Die Lösung ist farblos. Die gesättigtere trübt sich mit größern Wassermengen. Die nach (2) erhaltene lässt sich mit der 15fachen Wassermenge ohne Trübung mischen, gibt aber mit mehr Wasser einen zusammengebackenen, mit noch mehr einen pulverigten Niederschlag. SCHINDLER. — Die Lösung (1), an der Luft verdunstend, gibt Nadeln [wohl von kohlensaurem Zinkoxyd-Ammoniak], beim Abdampfen im Sandbade lässt sie eine geruchlose, in Wasser lösliche, mit Kali Ammoniak entwickelnde Masse. WITSTEIN (*Repert.* 57, 60). Die Lösung lässt beim Verdampfen Oxyd, etwas Ammoniak und Kohlensäure haltend. BONNET. Baryt-, Strontian- und Kalk-Wasser fällen aus der Lösung einen Theil des Zinkoxyds in Verbindung mit dem erdigen Alkali. BERZELIUS.

**D. Kohlensaures Zinkoxyd-Ammoniak.** — a. 1. Zinkfeile und Zinkoxyd lösen sich in wässrigem kohlensauren Ammoniak leicht auf, erstere unter lebhaftem Aufbrausen, letzteres unter Erhitzung. Die Auflösung liefert beim Abdampfen weißse, seidenglanzende Krystalle. Die gesättigte Auflösung wird durch überschüssiges Wasser getrübt, und durch Säuren weiß, durch Galläpfeltinctur grau gefällt. LAS-  
SONNE (*Crell chem. J.* 5, 59), ROLOFF (*A. Gehl.* 6, 443). Die Lösung wird durch mehr Wasser etwas getrübt, durch Fällung einer oxydreicheren Verbindung [vielleicht b]. BONNET. — 2. Tröpfelt man

Gmelin, Chemie B. III.

3

salzsaures Zinkoxyd in überschüssiges Ammoniak, fügt kohlen-saures Ammoniak hinzu, und setzt das Gemisch der Luft aus, so entstehen im Verhältniss, als das Ammoniak verdunstet, sternförmig vereinigte Nadeln, nicht in Wasser löslich, von starkem Geruch nach Ammoniak, an der Luft milch-weiß werdend, und so lange Ammoniak aushauchend, bis sie in die folgende Verbindung b verwandelt sind. WÖHLER (*Pogg.* 28, 616).

b. Weißes Pulver, entwickelt beim Erhitzen noch viel kohlen-saures Ammoniak und Wasser, und lässt 62,2 Proc. Zinkoxyd. WÖHLER. Digerirt man überschüssiges Zinkoxyd mit wässrigem kohlen-sauren Ammoniak, so erhält man ein krystallisches Pulver. BENNET.

E. *Boron-Stickstoff-Zink?* — 2 Th. verglaste Boraxsäure, mit 5 Th. Cyanzink im verschlossenen Kohlentiegel 1 St. weißgeglüht, liefert eine weiße Masse. Dieselbe färbt die äußere Löthrohrflamme grün, ohne zu schmelzen, verbrennt in schmelzendem chloresäuren Kali mit blauem Lichte, entwickelt beim Erhitzen mit Kalihydrat viel Ammoniak, wird aber selbst in der Glühhitze nicht durch Chlor zersetzt. BALMAIN (*Phil. Mag.* J. 21, 370).

F. *Gewöhnlich phosphorsaures Zinkoxyd-Ammoniak.* — Man fügt zu der Lösung des Zinkvitriols die mit überschüssigem Ammoniak versetzte des gewöhnlich phosphor-sauren Ammoniaks, digerirt, bis der flockige Zustand des Niederschlags in den krystallischen übergegangen und das überschüssige Ammoniak verflüchtigt ist, wäscht, presst zwischen Fliesspapier und trocknet. Statt des phosphorsauren Ammoniaks dient auch phosphorsaures Natron, mit Ammoniak versetzt, doch ist dann das Auswaschen schwierig. — Weißes Pulver. Liefert beim Glühen 79,33 Proc. phosphorsaures Zinkoxyd. Löst sich nicht in Wasser, aber in Säuren, Ammoniak, Kali und Natron. BETTE (*Ann. Pharm.* 15, 129).

	Berechnung 1.			Berechnung 2.			BETTE
NH <sup>3</sup>	17	8,68		NH <sup>3</sup>	17	7,20	8,63
2ZnO	80,4	41,06		2ZnO	120,6	51,10	47,55
cPO <sup>5</sup>	71,4	36,47		cPO <sup>5</sup>	71,4	30,26	31,76
3HO	27	13,79		3HO	27	11,44	12,08
NH <sup>4</sup> O, 2ZnO, cPO <sup>5</sup> + 2Aq			195,8	286			100,00
			100,00				100,00

Die Berechnung 1 entspricht dem Mangansalz (II, 659); die Berechnung 2, welche BETTE vorzieht, dem arsensauren Salz (III, 49); keine stimmt genau mit der Analyse.

G. *Pyrophosphorsaures Zinkoxyd-Ammoniak.* — Man versetzt salzsaures Zinkoxyd mit soviel Salmiak, dass Ammoniak keinen Niederschlag mehr darin bewirkt, und fügt dann ein Gemisch von pyrophosphorsaurem Natron und Ammoniak hinzu. Der Niederschlag wird gewaschen, bis das Wasser nicht mehr Silberlösung trübt, zwischen Papier ausgepresst und getrocknet. Verfäht man wie bei Salz F, unter Anwendung von pyrophosphorsaurem Natron, so erhält man einen Niederschlag, der wegen zu großen Gehalts an Zinkoxyd und zu geringen an Phosphorsäure kein stöchiometrisches Verhältniss zeigt. — Der Niederschlag erscheint in lockern Flocken. Er lässt beim Glühen 79,3 Proc.

phosphorsaures Zinkoxyd. Er hält im 100: Ammoniak 5,78, Zinkoxyd 42,13, Pyrophosphorsäure 37,31, Wasser 14,78, ist also =  $2\text{NH}_3 + 6\text{ZnO} + 3\text{P}_2\text{O}_5 + 9\text{Aq}$ . BETTE.

H. *Metaphosphorsaures Zinkoxyd-Ammoniak*. — Man fällt mit Salmiak versetzten Zinkvitriol durch die mit Ammoniak versetzte Lösung des verglasten metaphosphorsauren Natrons. Der sogleich entstehende weisse Niederschlag ballt sich zu einer harzähnlichen Masse zusammen. Nach dem Trocknen stellt er ein weisses Pulver dar. Dieses hält im 100: Ammoniak 6,50, Zinkoxyd 46,45, Phosphorsäure 33,68, Wasser 13,37; und ist vielleicht ein Gemenge eines gewöhnlichen und eines metaphosphorsauren Doppelsalzes. BETTE.

I. *Unterschwefligsaures Zinkoxyd mit Ammoniak*. — Wässriges unterschwefligsaures Zinkoxyd, mit Ammoniak übersättigt, dann mit absolutem Weingeist gemischt, setzt das Salz in weissen Nadeln ab. Diese entwickeln beim Erhitzen sehr schnell viel Ammoniak, geben ein Sublimat von Schwefel, schwefligsaurem Ammoniak und sehr wenig schwefelsaurem Ammoniak, und lassen ein Gemenge von Schwefelzink und schwefelsaurem Zinkoxyd. Wasser zersetzt sie unter Abscheidung flockigen Zinkoxyds. RAMMELSBURG (Pogg. 56, 62).

	Krystallisirt.	RAMMELSBURG.	
$\text{NH}_3$	17	16,16	
$\text{ZnO}$	40,3	38,31	39,62
$\text{S}^2\text{O}_2$	48	45,63	
<hr/>			
$\text{NH}_3 + \text{ZnO}, \text{S}^2\text{O}_2$	105,3	100,00	

K. *Unterschwefelsaures Zinkoxyd mit Ammoniak*. — Erwärmtes wässriges Ammoniak, mit unterschwefelsaurem Zinkoxyd gesättigt, gibt beim Erkalten kleine Säulen. Diese liefern beim Erhitzen in einer Retorte freies Ammoniak, sublimirtes schwefligsaures und schwefelsaures Ammoniak und, als Rückstand, schwefelsaures Zinkoxyd mit wenig Schwefelzink. Wasser zersetzt die Krystalle unter Freiwerden von Ammoniak und Abscheidung von Zinkoxyd. RAMMELSBURG (Pogg. 58, 297).

	Krystallisirt.	RAMMELSBURG.	
$2\text{NH}_3$	34	23,26	22,53
$\text{ZnO}$	40,3	27,50	27,50
$\text{S}^2\text{O}_5$	72	49,34	
<hr/>			
$2\text{NH}_3 + \text{ZnO}, \text{S}^2\text{O}_5$	146,3	100,00	

L. *Viertel-schwefelsaures Zinkoxyd mit Ammoniak*. — Bisweilen im Handel vorkommende Zinkblumen sind dieses Salz. — Fällt nieder, wenn man eine kochende Lösung des Zinkvitriols mit Ammoniak übersättigt, und so lange kocht, bis aller Ammoniakgeruch verschwunden ist. SCHINDLER (Repert. 31, 20).

			SCHINDLER.
$2\text{NH}_3$	84	12,56	12,00
$4\text{ZnO}$	160,8	59,38	59,33
$\text{SO}_3$	40	14,77	14,66
$4\text{H}_2\text{O}$	36	13,29	13,33
$2\text{NH}_3 + 4\text{ZnO}, \text{SO}_3 + 4\text{Aq}$	270,8	100,00	99,92

Die Lösung des viertel- oder halb-schwefelsauren Zinkoxyds in Ammoniak liefert bei Weingelatzusatz keine Krystalle; aber bei der Verdünnung mit Wasser gibt sie einen Niederschlag, welcher um so weniger Säure und Ammoniak hält, je stärker die Verdünnung. Wässriges einfach-schwefelsaures Zinkoxyd, mit nur so viel Ammoniak versetzt, dass der Niederschlag gerade wieder verschwindet, trübt sich nicht mit kleinern Wassermengen, gibt mit größern pulverige, mit noch größern gallertartige Niederschläge, welche Zinkoxyd, Schwefelsäure und Ammoniak halten, und mit noch mehr Wasser ein schweres Pulver, welches fast reines Oxydhydrat ist. Die mit Ammoniak übersättigte Zinkvitriollösung, längere Zeit der Luft dargeboten, setzt viertel-schwefelsaures Zinkoxyd ab, während schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak gelöst bleibt. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 36, 57).

a. Ist der Niederschlag von Zinkvitriol, mit unzureichendem Ammoniak versetzt. — b. Mit etwas vorwaltendem Ammoniak. (Hört man mit dem Ammoniakzusatz auf, sobald kein Niederschlag mehr entsteht, so bleibt in der Flüssigkeit schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak.) — c. Der Niederschlag, welchen Zinkvitriol, bis zur Wiederauflösung des Gefällten mit Ammoniak versetzt, bei der Verdünnung mit Wasser gibt. BONNET. [Der Wassergehalt ist nicht angegeben.]

	a	b	c
$\text{NH}_3$	1,05	4,02	2,42
$\text{ZnO}$	82,37	82,37	81,65
$\text{SO}_3$	16,68	18,61	15,93
	100,00	100,00	100,00

#### M. Einfach-schwefelsaures Zinkoxyd mit Ammoniak.

— a.  $5\text{NH}_3 + 2(\text{ZnO}, \text{SO}_3)$ . — 100 Th. trockner Zinkvitriol verschlucken rasch, unter starker Wärmeentwicklung und Aufschwellen zu einem weißen Pulver, 51,22 Th. ( $2\frac{1}{2}$  At.) Ammoniak. Die Verbindung, zum Glühen erhitzt, gibt unter Kochen Ammoniak und ein geringes Sublimat von schweflig-saurem Ammoniak, und einen nicht mehr völlig in Wasser löslichen Rückstand. Sie löst sich in Wasser unter theilweiser Abscheidung von Zinkoxyd. H. ROSE (*Pogg.* 20, 149). — b.  $2\text{NH}_3 + \text{ZnO}, \text{SO}_3$ . — Leitet man Ammoniakgas durch eine heisse gesättigte Lösung des Zinkvitriols in Wasser, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat, so setzt sich beim Erkalten die Verbindung c in flockigen Körnern ab. Man erhält noch mehr hiervon, wenn man die vom Niederschlag geschiedene Flüssigkeit abdampft, oder warm erhält. Lässt man sie dagegen bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so liefert sie Krystalle von b. Diese sind in feuchtem Zustande durchsichtig, werden aber beim Trocknen an der Luft sogleich undurchsichtig, indem sie unter Beibehaltung ihrer Form aus  $2\text{NH}_3 + \text{ZnO}, \text{SO}_3 + 4\text{Aq}$  in  $2\text{NH}_3 + \text{ZnO}, \text{SO}_3 + 2\text{Aq}$  übergehen. Erhält man sie einige Zeit zwischen 27 und 38°, so verlieren sie noch 1 At. Wasser, und zerfallen zu einem weißen Pulver =  $2\text{NH}_3 + \text{ZnO}, \text{SO}_3 + \text{Aq}$ . Dieses,

einige Zeit bei  $100^{\circ}$  erhalten, verliert Wasser und Ammoniak; um aber alles Wasser auszutreiben, muss man schmelzen. Erhitzt man nur bis zu anfangendem Schmelzen, so bleibt eine gummiartige Masse  $= \text{NH}^3 + \text{ZnO}, \text{SO}^3 + \text{Aq}$ ; nach längerem Schmelzen bleibt  $\text{NH}^3 + \text{ZnO}, \text{SO}^3$ , von 100 Th. des weissen Pulvers 79,13 Th. betragend. Diese Verbindung entwickelt bei allmähig gesteigerter Hitze alles Ammoniak, und lässt einfach-schwefelsaures Zinkoxyd. Dasselbe beträgt von den frischen Krystallen 51,66, von den an der Luft verwitterten 60, und von dem über  $27^{\circ}$  erhaltenen weissen Pulver 66,07 Proc. Bei zu raschem Erhitzen sublimirt sich schwefligsaures Ammoniak, und das bleibende schwefelsaure Zinkoxyd hält überschüssiges Oxyd. — Die Krystalle sind in Wasser löslich. KANE.

Ueber $27^{\circ}$ verwittert.				Bei gewöhnlicher Temperatur verwittert.				Frische Krystalle.		
	At.				At.				At.	
$\text{NH}^3$	2	34	27,60	2	34	25,72	2	34	22,63	
$\text{ZnO}, \text{SO}^3$	1	80,2	65,10	1	80,2	60,66	1	80,2	53,40	
$\text{HO}$	1	9	7,30	2	18	13,62	4	36	28,97	
123,2 100,00				132,2 100,00				150,2 100,00		

c.  $\text{NH}^3 + \text{ZnO}, \text{SO}^3$ . — 1. Fällt bei der Darstellung der Verbindung b in flockigen Körnern nieder, dem Stärkmehl ähnlich. — 2. Wird beim kurzen Schmelzen von b als eine gummiartige Masse erhalten. — Nach beiden Weisen enthält die Verbindung 1 At. Wasser. Sie verliert bei längerem Schmelzen das Wasser, und lässt bei stärkerem Erhitzen 75,92 Proc. einfach-schwefelsaures Zinkoxyd. Sowohl im wasserhaltigen, als im geschmolzenen Zustande zersetzt sie sich mit Wasser, indem sich die Verbindung b nebst schwefelsaurem Ammoniak löst, und sich sechstel-schwefelsaures Zinkoxyd (III, 20) abscheidet. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 304).

Entwässert.				Stärkmehl- oder Gummi-artig.			
$\text{NH}^3$	17	17,49		$\text{NH}^3$	17	16,01	
$\text{ZnO}, \text{SO}^3$	80,2	82,51		$\text{ZnO}, \text{SO}^3$	80,2	75,52	
				$\text{HO}$	9	8,47	
97,2 100,00				106,2 100,00			

N. Schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak. — Wasserhelle, harte, herbschmeckende Krystalle, genau von der Form des schwefelsauren Bittererde-Ammoniaks. MITSCHERLICH. Nach TASSAERT (*Ann. Chim. Phys.* 24, 106) wären es Oktaedersegmente.

			TASSAERT.
$\text{NH}^3$	17	8,49	8,04
$\text{ZnO}$	40,2	20,08	19,74
$2\text{SO}^3$	80	39,96	39,90
$7\text{HO}$	63	31,47	30,90
$\text{FeO}$ , zufällig			1,42

$\text{NH}^3\text{O}, \text{SO}^3 + \text{ZnO}, \text{SO}^3 + 6\text{Aq}$  200,2 100,00 100,00

O. Iodzink-Ammoniak. — a. 100 Th. Iodzink, dem Ströme von trockenem Ammoniakgas dargeboten, absorbiren 26,923 Proc. (nicht ganz 3 At.) unter Wärmeentwicklung



und Aufschwellen zu einem weissen lockeren Pulver. Kaltes Wasser zersetzt dasselbe unter Freiwerden von Ammoniak und Abscheidung von iodfreiem Zinkoxyd; doch löst sich auch etwas Zink. — b. Die Lösung des Iodzinks in wässrigem Ammoniak, freiwillig verdunstend, liefert wasserfreie, weisse, stark glänzende, luftbeständige Säulen, welche beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen in Ammoniakgas und, sich zum Theil sublimirendes, Iodzink zerfallen, sich gegen kaltes Wasser wie a verhalten, und sich leicht in Säuren lösen.

RAMMELSBERG (Pogg. 49, 152).

	a.	RAMMELSBERG.		b, krystallisirt.	RAMMELSBERG.	
$2\text{NH}_3$	51	24,38	21,21	$2\text{NH}_3$	34	17,89
Zn	32,3	16,39	78,79	Zn	32,3	16,75
J	126	60,23		J	126	65,56
	309,3	100,00	100,00		192,3	100,00

P. Iodzink-Hydriodammoniak oder Iod-Zinkammonium.

— Ein wässriges Gemisch von Iodzink und Hydriodammoniak liefert beim Verdunsten in einer lufthaltenden Glocke neben Vitriolöl äusserst zerfließliche Krystalle. RAMMELSBERG (Pogg. 43, 665).

	Krystallisirt.	RAMMELSBERG.
$\text{NH}_4$	18	5,98
Zn	32,3	10,65
2 J	252	83,39
	302,3	100,00

Q. Iodsaures Zinkoxyd mit Ammoniak. — Scheidet sich aus der Auflösung des iodsauren Zinkoxyds in wässrigem Ammoniak beim freiwilligen Verdunsten in rhombischen Säulen, bei Weingeistzusatz als weisses Krystallpulver ab. Die Krystalle verwittern schnell an der Luft durch Verlust von Ammoniak. Sie schmelzen beim Erhitzen und lassen Zinkoxyd. Sie werden durch Wasser zersetzt. RAMMELSBERG (Pogg. 44, 568).

	Krystallisirt.	RAMMELSBERG.
$4\text{NH}_3$	68	9,90
$3\text{ZnO}$	120,6	17,57
$3\text{JO}_5$	498	72,53
	686,6	100,00

R. Bromzink-Ammoniak. — Concentrirtes wässriges Bromzink, mit Ammoniak übersättigt und verdunstet, liefert farblose Oktaeder, welche beim Erhitzen unter Schmelzung alles Ammoniak verlieren, und sich mit Wasser, besonders in der Wärme, völlig in niederfallendes Zinkoxyd und in eine zinkfreie Lösung von Hydrobrom-Ammoniak zersetzen. RAMMELSBERG (Pogg. 55, 240).

	Krystallisirt.	RAMMELSBERG.
$\text{NH}_3$	17	18,32
Zn	32,3	25,34
Br	78,4	61,44
	127,6	100,00

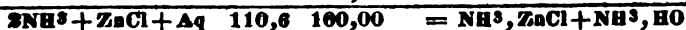
S. Bromsaures Zinkoxyd mit Ammoniak. — Wässriges

bromsaures Zinkoxyd, so lange mit Ammoniak versetzt, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat, gibt beim Verdunsten, am besten unter einer Glocke neben Kalihydrat oder Kalk, kleine Säulen. (Weingeist fällt aus der Flüssigkeit bloß Zinkoxydhydrat.) Diese zersetzen sich beim Erhitzen zischend unter Hin- und Herfahren, und Freiwerden von Brom. Sie zerfallen mit Wasser in Zinkoxyd und sich lösendes bromsaures Ammoniak. Sie werden an der Luft feucht und gelb unter Entwicklung von Brom, und theilen hierauf dem Wasser nach Bromzink mit. RAMMELSBURG (*Pogg.* 52, 90).

	Krystallisirt.		RAMMELSBURG.
NH <sup>3</sup>	17	8,29	8,52
ZnO	40,2	19,84	19,41
BrO <sup>3</sup>	118,4	58,44	
3HO	27	13,33	
<hr/>			
NH <sup>3</sup> + ZnO, BrO <sup>3</sup> + 3Aq	202,6	100,00	

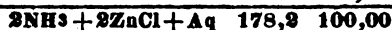
T. Chlorzink-Ammoniak. — a. 2NH<sup>3</sup>, ZnCl. — Man leitet durch heißes concentrirtes salzsaures Zinkoxyd Ammoniakgas, bis der Niederschlag sich wieder gelöst hat, filtrirt schnell, falls noch einige Flocken ungelöst geblieben sind, und lässt erkalten. Hier schießt die Verbindung a an. Die Mutterlauge davon liefert beim Abdampfen die Krystalle der Verbindung b. — a erscheint in kleinen perlgänzenden, talkartig anzufühlenden Blättchen. Verliert bei 149° alles Wasser und die Hälfte des Ammoniaks, und lässt 77,22 Proc. weißes Pulver, welches NH<sup>3</sup>, ZnCl ist. Bei stärkerem Erhitzen bleibt NH<sup>3</sup>, 2ZnCl. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 290).

	Krystallisirt.		KANE.
2NH <sup>3</sup> .	34	30,74	
Zn	32,2	29,11	
Cl	35,4	32,01	31,4
HO	9	8,14	



b. NH<sup>3</sup>, ZnCl. — Die Darstellung a. bei a. — Glasglänzende quadratische Säulen. Die Verbindung schmilzt beim Erhitzen unter Verlust des Wassers und der Hälfte des Ammoniaks zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche NH<sup>3</sup>, 2ZnCl ist, und 85,64 Proc. beträgt. KANE.

	Krystallisirt.		KANE.
2NH <sup>3</sup>	34	19,08	
2Zn	64,4	36,14	35,61
2Cl	70,8	38,73	39,47
HO	9	5,05	



c. NH<sup>3</sup>, 2ZnCl. — Bleibt beim Schmelzen von a oder b als eine klare farblose oder gelbliche Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer bernsteingelben gummiartigen, sehr wenig krystallischen Masse erstarrt. Dieselbe siedet nahe beim Rothglühen, und sublimirt sich unzersetzt in bernsteinfarbigen Tropfen. Sie entwickelt beim Erhitzen mit Kalk reichlich Ammoniak. Sie zersetzt sich mit Wasser in sich

lösende Verbindung b und zurückbleibendes Oxychlorret =  $\text{ZnCl}, 6\text{ZnO} + 6\text{Aq}$  (III, 29). KANE. — Nach GROUYELLE absorbiert Chlorzink Ammoniakgas, und zwar nach PERSOZ  $\frac{1}{2}$  At. und nur in der Hitze.

$\text{NH}_3$	17	11,17
$2\text{ZnCl}$	135,2	88,83
<hr/>		
$\text{NH}_3, 2\text{ZnCl}$	152,2	100,00

#### U. Chlorzink-Salmiak oder Chlor-Zinkammonium. —

Die Lösung von 1 Th. Zinkoxyd in concentrirter Salzsäure, mit 1 Th. Salmiak versetzt und unter Ersetzung der sich verflüchtigenden Salzsäure abgedampft, liefert beim Erkalten wasserhelle rectanguläre Säulen, an den Seitenkanten und den Ecken abgestumpft, von scharf metallischem Geschmack. Sie halten sich an trockner Luft, zerfließen an feuchter, und lösen sich unzersetzt in Wasser. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 36, 47). Sie zerfallen beim Erhitzen in verdampfenden Salmiak, und zurückbleibendes Chlorzink; sie lösen sich in  $\frac{2}{3}$  Th. kaltem Wasser, unter starker Kälteerzeugung, und in 0,28 kochendem. GOLFIER-BASSEYRE (*Ann. Chim. Phys.* 70, 344).

	Krystallisirt.		SCHINDLER.
$\text{NH}_4\text{Cl}$	53,4	41,08	41,20
$\text{ZnCl}$	67,6	52,00	52,09
HO	9	6,92	6,71
<hr/>			
$\text{NH}_4\text{Cl}, \text{ZnCl} + \text{Aq}$	130	100,00	100,00

Zinkoxyd löst sich in wässrigem Salmiak. THÉNARD (*Scher. J.* 10, 426). Beim Auflösen des Zinkoxydhydrats in gelinde erwärmtem Salmiak erhält man beim Erkalten obige Krystalle; kocht man aber, so entweicht das Ammoniak, und es entsteht basisch-salzsäures Zinkoxyd a (III, 29), aus welchem beim Erkalten die Verbindung b niederfällt. SCHINDLER.

Fällt man salzsäures Zinkoxyd durch unzureichendes Ammoniak, so hält der Niederschlag: Zinkoxyd 79,86, Chlorzink 14,80 und Salmiak 2,37; bei schwach überschüssigem Ammoniak hält der gallertartige Niederschlag, welcher auch nach langem Auswaschen alkalisch reagirt, 2,42 Proc. Ammoniak und 11,16 Chlor; die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit liefert Krystalle des Chlorzinkammoniums. BONNET (*Ann. Pharm.* 9, 170).

#### Zink und Kalium.

A. Zink-Kalium. — Beide Metalle vereinigen sich erst bei hoher Temperatur. — Spröde, körnige Masse, in der Rothglühhitze schmelzend. — Oxydirt sich an der Luft; zersetzt rasch das Wasser, besonders bei Gegenwart von Säuren. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

B. Zinkoxyd-Kali. — Zink löst sich in wässrigem Kali sehr langsam unter Wasserstoffgasentwicklung, BISCHOF (*Kunst. Arch.* 1, 193); schneller in Berührung mit Platin, am schnellsten in Berührung mit Eisen, RUNGE (*Pogg.* 16, 129); geglühtes Oxyd löst sich schwierig, das Hydrat leicht und reichlich. — Die concentrirte Lösung, mit einer Schicht Weingeist bedeckt, setzt kleine glänzende Krystalle ab, welche gleiche

Atome Zinkoxyd und Kali hatten, sich leicht in Wasser lösen, dann beim Kochen ein weißes Pulver absetzen, welches 2 At. Zinkoxyd auf 1 Kali hält. LAUX (*Ann. Pharm.* 9, 183). Durch Zusatz von wenig Weingeist erhielt FREMY (*Compt. rend.* 15, 1106) lange Nadeln, 2 At. Zinkoxyd auf 1 Kali haltend, sich mit Wasser sogleich in wasserfreies Zinkoxyd und wässriges Kali zersetzend. — Die Lösung des Zinkoxyds in wässrigem Kali lässt beim Abdampfen eine weiße glänzende Masse, die an der Luft feucht wird. BERZELIUS. — 2 Th. Zinkoxydhydrat lösen sich in 5 Th. Aetzlauge von 1,8 spec. Gew. Die Lösung, abgedampft und geschmolzen, lässt eine schmelzähnliche Masse, aus welcher Wasser bloß das Kali auszieht; die Lösung, mit der 8fachen Weingeistmenge gemischt, lässt fast alles Zinkoxyd fallen. BONNET. — Die Lösung des Zinkoxyds in Kalilauge trübt sich nur bei sehr starkem Wassernusatz. Zinkvitriol, mit Kali bis zur Wiederauflösung des Niederschlags versetzt, gibt an der Luft nach längerer Zeit einen Niederschlag, welcher Zinkoxyd, Kali und Kohlensäure, aber keine Schwefelsäure hält. Das Gemisch setzt, bei abgehaltener Luft gekocht, nichts ab; wird es aber an der Luft gekocht, oder war es vor dem Kochen der Luft ausgesetzt, so liefert es ein, nach dem Trocknen schweres Pulver von reinem Zinkoxydhydrat. Hält das Kali Kieselrde, so fällt beim Kochen kieselsaures Zinkoxyd-Kali nieder. (Auch den Niederschlag, welchen VAUQUELIN und BUCHNER [*Repert.* 14, 361] beim Kochen der mit Zinkoxyd gesättigten Kalilauge erhielten, und der nach ihnen Zinkoxyd mit etwas Kali ist, betrachtet SCHINDLER als kieselsaures Zinkoxyd-Kali.) Aus dem Gemische fällt viel Wasser Zinkoxyd, welches Kali, Schwefelsäure und Wasser hält; noch mehr Wasser fällt daraus fast reines Oxydhydrat. SCHINDLER. — Zinkoxyd, mit wässrigem kohlensauren Kali gekocht, nimmt daraus Kali auf, welches ihm alkalische Reaction auf Curcumapapier ertheilt, und durch langes Waschen nicht zu entziehen ist. WACKENRODER.

C. *Kohlensaures Zinkoxyd-Kali.* — Ein Zinksalz, mit überschüssigem kohlensauren Kali kalt gefällt, gibt einen steifen, gallertartigen Niederschlag, nach dem Trocknen zusammengebacken, ein Gemenge von  $\frac{1}{4}$  kohlensaurem Zinkoxyd (III, 19) und kohlensaurem Zinkoxyd-Kali. Er verliert beim Glühen alle Kohlensäure. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 36, 56).

D. *Schwefelsaures Zinkoxyd-Kali.* — Krystallisiert wie das schwefelsaure Bittererde-Ammoniak. MITSCHERLICH. *Fig.* 64.  $\gamma:u = 102^\circ 20'$ ;  $u':u = 108^\circ 40'$ . TERCHEMACHER (*Kastn. Arch.* 13, 197). Spec. Gew. 2,153 Kopp. Die Krystalle reagieren sauer. Sie verlieren im Vacuum 5 At. Wasser schon bei  $25,5^\circ$ , ihr sechstes aber erst bei  $121^\circ$ . GRAHAM. In 5 Th. kaltem Wasser löslich. BUCHOLZ Sohn (*N. Tr.* 9, 2, 26).

	Krystallisirt.		BUCHOLZ S.
KO	47,2	31,32	18,2
ZnO	40,9	18,16	21,4
2SO <sub>3</sub>	80	36,13	36,2
6HO	54	24,39	24,5
KO, SO <sub>3</sub> + ZnO, SO <sub>3</sub> + 6Aq		221,4	100,00
			100,3

E. *Iod-Zinkkalium.* — Die Lösung von Iodzink und Iodkalium, in einer lufthaltenden Glocke neben Vitriolöl verdunstet, liefert sehr zerfließliche Krystalle. RAMMELSBURG (*Pogg.* 42, 665).

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.	Oder:			
K	89,8	8,14	8,92	KJ	165,2	84,4	
2Zn	64,4	18,37	18,95	2ZnJ	316,4	68,6	
8J	378	78,49					
<hr/>							
KJ, 2ZnJ	481,6	100,00			481,6	100,0	

**F. Chlor-Zinkkalium.** — Darstellung, Krystallform und übrige Eigenschaften, wie bei Chlor-Zinkammonium. Zersetzt sich noch schneller. SCHINDLER.

**G. Fluor-Zinkkalium.** — KF, ZnF. — Farblose Krystallkörner, in Wasser löslich. BERZELIUS.

Ueber Krystalle, welche beim Uebersättigen von salpetersaurem Zinkoxyd mit Iodkalium erhalten werden, und welche auch Salpetersäure halten, s. ANTHON (*Repert.* 51, 115).

### Zink und Natrium.

**A. Zink-Natrium.** — 4 Maasse Zinkfeile vereinigen sich mit 1 M. Natrium erst in der dunklen Glühhitze zu einer bläulichgrauen, spröden, feinblättrigen Legirung, welche sich langsam an der Luft oxydirt, und welche mit Wasser schwach, mit wässrigen Säuren stark aufbraust. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

**B. Zinkoxyd-Natron.** — Das Zinkoxydhydrat löst sich leicht, das Zink nur beim Erhitzen und unter Wasserstoffgasentwicklung in wässrigem Natron auf. LASSONNE. — Die Lösung setzt an der Luft kleine glänzende Krystalle von gewässertem basisch-kohlensauren Zinkoxyd ab. WÖHLER. — Zinkoxyd, mit wässrigem kohlensauren Natron gekocht, nimmt daraus nur eine Spur Natron auf; ist der Lösung schwefelsaures Natron beige-mischt, so entzieht es ihr neben Natron auch Schwefelsäure, welche es sehr fest zurückhält. WACKENBÖDER.

**C. Kohlensaures Zinkoxyd-Natron.** — Zink löst sich in kochendem wässrigen Natron langsam unter Wasserstoffgasentwicklung. Die Lösung, einige Tage hingestellt, setzt kleine farblose, stark glänzende, harte reguläre Oktaeder und Tetraeder ab, deren Ecken und Kanten abgestumpft sind. Sie werden beim Erhitzen undurchsichtig, beim Glühen gelb; hierauf zieht Wasser kohlensaures Natron aus, und lässt reines Zinkoxyd. Sie lösen sich nicht in Wasser, aber, unter Aufbrausen, in Säuren. WÖHLER (*Pogg.* 28, 616). — Das Zinkoxyd löst sich nicht vor dem Löthrohr in schmelzendem kohlensauren Natron.

**D. In Borax und in Phosphorsalz** löst sich das Zinkoxyd leicht zu einem klaren Glase, das durch schwaches, stoßweises Blasen milchweiß, und, bei Ueberschuss von Zinkoxyd, durch Erkalten emailweiß wird. BERZELIUS.

**E. Schwefelsaures Zinkoxyd-Natron.** — Schießt aus der Lösung von Zinkvitriol und zweifach-schwefelsaurem Natron beim Verdunsten im Vacuum über Vitriolöl an. GRAHAM. Einfach-schwefelsaures Natron mit Zinkvitriol liefert nach GRAHAM bei keinem Verhältnisse dieses Doppelsals, sondern jedes dieser Salze

krystallisirt für sich. Dagegen erhielt KARSTEN (*Schrift. d. Berl. Akad.* 1841) Krystalle des Doppelsalzes sowohl, wenn er Glaubersalz mit einer gesättigten Lösung des Zinkvitriols einige Tage hinstellte, als wenn er bei gewöhnlicher Temperatur Zinkvitriol in einer gesättigten Glaubersalzlösung auflöste, und das Gemisch freiwillig oder in der Wärme verdunsten ließ; nur wenn er es stark erhitzte und dann rasch abkühlte, schossen beide Salze für sich an. Auch mit Kochsalz und Zinkvitriol erhielt KARSTEN das Doppelsalz. — Das entwässerte Salz schmilzt bei anfangender Glühhitze ohne Zersetzung, und geseht beim Erkalten zu einer weissen undurchsichtigen Masse. Das, in Tafeln, krystallisirte Salz hält 4 At. Wasser; es zerfließt nur an feuchter Luft, und zerfällt beim Auflösen in Wasser in die 2 einfachen Salze. GRAHAM (*Phil. Mag. J.* 18, 417).

**F. Iod-Zinknatrium.** — Bereitung und Eigenschaften, wie beim Kaliumsalse. RAMMELSBERG.

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
Na	28,2	6,94	6,95
Zn	32,2	9,68	9,41
2J	252	75,86	74,85
3HO	27	8,08	
<hr/>			
NaJ, ZnJ + 3Aq	334,4	100,00	

**G. Chlor-Zinknatrium.** — Eine wässrige Lösung von Kochsalz und Chlorzink, rasch abgedampft, liefert 6seitige Blättchen von scharfem Geschmack, leicht löslich. Bei langsamem Abdampfen krystallisirt das Kochsalz für sich heraus. SCHINDLER (*Mag. Pharm.* 36, 49).

#### Zink und Baryum.

**Iod-Zinkbaryum.** — Darstellung und Eigenschaften, wie bei Kalium.

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
Ba	68,6	13,42	11,71
2Zn	64,4	12,60	12,60
2J	378	73,98	
<hr/>			
BaJ, 2ZnJ	511	100,00	

In Wasser gelöster Baryt, Strontian und Kalk reissen aus Zinkoxydammoniak einen Theil des Zinkoxyds an sich und fallen damit nieder. BERZELIUS.

#### Zink und Magnium.

**Schwefelsaure Zinkoxyd-Bittererde.** — In einer kalten gesättigten Lösung des Zinkvitriols löst sich Bittersalz anfangs klar; hierauf setzt sich ein Doppelsalz ab. KARSTEN.

#### Zink und Aluminium.

**A. Alaunerde-Zinkoxyd.** — a. *Gahnit.* — Regelmäßiges Oktaeder; spec. Gew. 4,33; härter als Quarz; durchscheinend, grün, von blass blaugrünem Pulver. — Schmilzt nicht vor dem Löthrohre; sintert mit kohlen-saurem Natron, ohne sich zu lösen, zu einer dunklen Schlacke zusammen, welche, fein gepulvert, auf der Kohle einen Beschlag von Zinkoxyd gibt; löst sich sehr schwierig und sparsam in Borax oder Phosphorsalz; löst sich in einem Gemisch von Borax und kohlen-

sauern Natron zu einem klaren, durch Eisen gefärbten, Glase. **BERZELIUS.** Löst sich nicht in wässrigen Säuren und Alkalien.

	Gehalt.		A N A L Y S E.	
			Fabian.	Amerika.
MgO			5,25	9,29
ZnO	40,2	43,9	30,02	84,80
FeO			5,85	4,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51,4	56,1	55,14	57,09
SiO <sub>2</sub>			8,94	1,22
ZnO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	91,6	100,0	100,10	99,88

Ein Theil von ZnO ist durch MgO und FeO vertreten.

b. Alaunerdehydrat nimmt aus wässrigem Zinkoxyd-Ammoniak das Zinkoxyd auf; auch beim Vermischen von Zinkoxyd-Ammoniak mit einer gesättigten Lösung von Alaunerdehydrat in Kali fällt Alaunerde-Zinkoxyd nieder. Die Verbindung ist in Kali löslich. **BERZELIUS.** Auch Zinkoxyd-Kali gibt mit Alaunerde-Kali einen in überschüssigem Kali löslichen Niederschlag. **SANDER (Ann. Pharm. 9, 131).**

B. Schwefelsaures Alaunerde-Zinkoxyd. — Der Zinkalaun ist =  $\text{ZnO}, \text{SO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + 24\text{Aq.}$  **KANE.**

C. Fluor-Ammoniumzink. —  $\text{ZnF}, \text{AlF}_3$ . — Durch Verdunsten der wässrigen Lösung von flusssaurem Zinkoxyd und flusssaurer Alaunerde. — Lange, farblose Nadeln; langsam, aber vollständig in Wasser löslich. Ammoniak schlägt aus der Auflösung Alaunerde-Zinkoxyd nieder. **BERZELIUS.**

#### Zink und Silicium.

A. Kieselsaures Zinkoxyd. — Das Zinkglas oder der Kieselgalmei findet sich in wasserhellen Krystallen des 2 u. 3gliedrigen Systems. Gerad rhombische Säule, die stumpfen (selten auch die scharfen) Seitenkanten abgestumpft, mit 2 bald auf die 2 stumpfen, bald auf die 2 scharfen Seitenkanten gesetzten Zuschärfungsflächen; spaltbar nach u und p. Spec. Gew. 3,88. Härter als Flussspath. — Verknistert etwas beim Erhitzen und wird unter Wasserverlust undurchsichtig; schmilzt nicht vor dem Löthrohr, schwillt aber bei starkem Glühen etwas an; schwillt mit kohlen saurem Natron, ohne sich zu lösen, etwas an, und gibt schwierig einen Beschlag von Zinkoxyd; löst sich in Borax oder Phosphorsalz zu einem klaren Glase; letzteres trübt sich beim Erkalten; färbt sich bei schwachem Erhitzen mit salpetersaurem Kobaltoxyd grün, bei stärkerem an den Kanten hellblau. **BERZELIUS.** Löst sich leicht in Säuren unter Abscheidung von Kieselgallerte; löst sich größtentheils in Kalilauge.

	Zinkglas.		BERZELIUS.	BERTHIER.	SMITHSON.
			Limburg.	Breisgau.	Retzbanya.
2 ZnO	80,4	66,78	66,87	64,5	69,8
SiO <sub>2</sub>	31	25,75	26,23	25,5	25,0
H <sub>2</sub> O	9	7,47	7,40	10,0	4,4
2ZnO, SiO <sub>2</sub> + Aq	120,4	100,00	100,00	100,0	97,7

Dieselbe Verbindung kommt wasserfrei, aber unrein als *Williamseit* oder *Habetin* vor.

B. Gewässertes Fluor-Siliciumzink oder flusssaures Kieselerde-Zinkoxyd. — Die Lösung des Zinkoxyds in Kieselflusssäure liefert nach starkem Abdampfen 3- und 6-seitige wasserhelle, luftbeständige, sehr leicht in Wasser lösliche Säulen =  $\text{ZnF}, \text{SiF}_3 + 7\text{Aq.}$  **BERZELIUS.**

**C. Kieselhaures Zinkoxyd-Kali.** — Scheidet sich in weissen Flocken ab, wenn man Zink, mit Eisen in Berührung, in Kiesel-erde-haltender Kalilauge löst. Die Flocken halten Wasser; sie lösen sich in überschüssiger Aetzlauge, und, unter Bildung einer Gallerte, in Säuren. SCHINDLER.

## Zink und Scheel.

**A. Scheelsaures Zinkoxyd.** — Weisses, nicht in Wasser lösliches Pulver.

**B. Dreifach-Schwefelscheelzink.** —  $ZnS, WS_2$ . — Das Gemisch eines wässrigen Zinksalzes mit Dreifachschwefelscheelkalium gibt erst nach 24 Stunden einen blassgelben pulverigen Niederschlag. BERZELIUS.

## Zink und Molybdän.

**A. Molybdänsaures Zinkoxyd.** — Durch Fällen eines Zinksalzes mittelst molybdänsauren Ammoniaks. — Gelbweisses, schwer in Wasser, leichter in stärkern Säuren lösliches Pulver, welches nach BRANDES 36,25 Zinkoxyd auf 63,75 Molybdänsäure enthält.

**B. Dreifach-Schwefelmolybdänzink.** — Dunkelbrauner, nicht in Wasser löslicher Niederschlag. BERZELIUS.

**C. Vierfach-Schwefelmolybdänzink.** — Rother Niederschlag. BERZELIUS.

**D. u. E. Molybdänsaures Zinkoxyd-Ammoniak und molybdänsaures Zinkoxyd-Kali.** — Zwei in Wasser lösliche Doppelsalze. BERZELIUS.

## Zink und Vanad.

**Vanadsaures Zinkoxyd.** — a. *Einfach.* — Durch doppelte Affinität. Weisses Niederschlag, auch in kochendem Wasser nicht löslich. — b. *Zweifach.* — Durchsichtige, pomeranzengelbe, in Wasser lösliche Krystalle. BERZELIUS.

## Zink und Chrom.

**Chromsaures Zinkoxyd.** — a. *Halb.* — Der gelbe Niederschlag, welchen einfach-chromsaures Kali mit Zinkvitriol erzeugt. THOMSON (*Phil. Mag. Ann.* 3, 81). Tröpfelt man das chromsaure Kali zu der kochenden Lösung des Zinkvitriols, so wird der Niederschlag besonders schön gelb. BUNSEN. Die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit bleibt auch bei überschüssigem Zinkvitriol gelb. [Sie hält wohl zweifach-chromsaures Kali.] Zinksalze werden nicht durch 2fach-chromsaures Kali gefällt. WÖHLER.

b. *Einfach.* — Die Lösung des kohlen-sauren Zinkoxyds in wässriger Chromsäure gibt durchsichtige topasgelbe Krystalle von der Form des Zinkvitriols und 2,096 spec. Gew. bei 15°. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser; kommen beim Erhitzen in wässrigen Fluss; das entwässerte Salz erhitzt sich stark mit Wasser. KOPP (*Ann. Pharm.* 43, 98).



	ZnO, CrO <sub>3</sub>	92,2	59,41	Korr.
7 H <sub>2</sub> O		63	40,59	57,8
ZnO, CrO <sub>3</sub> + 7 Aq	155,2	100,00		42,2
				100,0

**B. Chromsaures Zinkoxyd-Kali.** — Lässt man den durch Versetzen des Zinkvitriols mit einfach-chromsaurem Kali erhaltenen gelben flockigen Niederschlag 24 Stunden unter der Flüssigkeit stehen, so verwandelt er sich in ein pomeranzengelbes Pulver, welches eine Verbindung von chromsaurem Kali mit chromsaurem Zinkoxyd ist. Es verliert beim Glühen 15 Proc. an Sauerstoff und Wasser, und lässt ein dunkelbraunes Pulver, aus welchem Wasser 21 Proc. des Doppelsalzes an einfach-chromsaurem Kali auszieht, während violettbraunes *Chromoxyd-Zinkoxyd* bleibt, welches sich in Vitriolöl mit tief grüner Farbe löst. Das Doppelsalz löst sich wenig in kaltem Wasser, und färbt grobe Mengen desselben gelb; in kochendem löst es sich mit tief gelber Farbe, unter Abscheidung eines helleren, wohl basischen Salzes. WÖHLER (*Berzelius Lehrs.* 4, 487).

#### Zink und Uran.

**Uranoxyd-Zinkoxyd.** — 1. Man fällt essigsaures Uranoxyd-Zinkoxyd durch Barytwasser. — 2. Fällt man salpetersaures Uranoxyd durch Zink, so erhält dieses einen festen gelben Ueberzug von Uranoxyd-Zinkoxyd, welcher die fernere Einwirkung hindert. WERTHEIM (*J. pr. Chem.* 29, 227).

#### Zink und Mangan.

**Uebermangansaures Zinkoxyd.** — Zerflüchtlich. MRSCHERLICH.

#### Zink und Arsen.

**A. Arsen-Zink.** — a. Rührt man zu 128,8 Th. (4 At.) schmelzendem, aber nicht glühenden Zink 75,2 Th. (1 At.) Arsenpulver, so erfolgt die Verbindung unter lebhaftem Erglühen der Masse mit dunkelrothem Lichte und Verdampfen von etwas Arsen. A. VOGEL. — b. Verfäbrt man eben so mit 64,2 Th. (2 At.) Zink und 75,2 Th. (1 At.) Arsen, so ist die Feuerentwicklung schwächer, weil die hier entstehende Legirung strengflüssiger ist und schneller erstarrt. Dieselbe entwickelt mit Salzsäure reines Arsenwasserstoffgas, frei von Wasserstoffgas. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 6, 845). — 100 Th. Zinkspäne, mit 100 Th. Arsenpulver erhitzt, liefern ohne Feuerentwicklung 179 Th. einer sehr spröden Legirung. GEHLEN. — Durch allmählig bis zum Schmelzen gesteigerte Erhitzung gleicher Theile gekörnten Zinks und gepulverten Arsens in einer irdenen Retorte erhält man eine gut schmolzene, graue, spröde Legirung von feinkörnigem Bruche, welche beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure reines Arsenwasserstoffgas entwickelt, unter Abscheidung eines grauen metallglänzenden Pulvers, welches überschüssiges Arsen hält, dieses beim Erhitzen entwickelt, und sich dann wieder in Säuren löst. SOUDRIAN. — Auch beim Erhitzen

von Zink mit arseniger Säure erhält man Arsensink, BERGMAN, und zwar bei 2 Th. Zinkspäne auf 1 Th. arsenige Säure unter feuriger Verpufung, GEHLEN.

**B. Arsensaures Zinkoxyd.** — a. *Drittel.* — Beim Vermischen von halb-arsensaurem Ammoniak, Kali oder Natron mit einem Zinksalz wird die Flüssigkeit sauer, während drittel-arsensaures Zinkoxyd niederfällt. MITSCHERLICH. Der durch Arsensäure in essigsauerm Zinkoxyd bewirkte Niederschlag ist entweder dasselbe Salz, oder halb-saures. — Weisses, nicht in Wasser, aber in Arsensäure und Salpetersäure lösliches Pulver. Wasserstoffgas, über das glühende Salz geleitet, zersetzt es nach SOUBEIRAN in Wasser, Arsen und zurückbleibendes Zinkoxyd.

b. *Saures.* — Man löst Zink, Zinkoxyd oder Salz a in wässriger Arsensäure. Bei Anwendung des Zinks entwickelt sich Arsenwasserstoffgas und scheidet sich Wasserstoffarsen als ein braunes Pulver ab. Die saure Auflösung gibt beim Abdampfen Würfel. BERZELIUS. Sie gesteht, bei völliger Sättigung mit Zink, zu einer durchsichtigen Gallerte. FISCHER (Pogg. 9, 261).

**C. Zweifach-Schwefelarsenzink.** — Gelbroth. BERZELIUS.

**D. Dreifach-Schwefelarsenzink.** — Mit Operment gesättigtes wässriges Hydrothion-Natron gibt mit neutralen Zinksalzen einen voluminösen citronengelben, nach dem Trocknen pomeranzengelben Niederschlag. Dieser entwickelt beim gelinden Erhitzen einen Theil des Operments und es bleibt eine harte, gelbe, zusammengebackene Verbindung des Schwefelzinks mit wenig Operment, welches letztere bei der Schmelzhitze des Glases vollständig entweicht. BERZELIUS (Pogg. 7, 145).

**E. Fünffach-Schwefelarsenzink.** — a. *Drittel-saures.*  $3\text{ZnS}, \text{AsS}^3$ . — Durch Fällung eines Zinksalzes mit drittel-sauerm Dreifachschwefelarsennatrium. Blassgelbe Flocken, nach dem Trocknen von pomeranzengelbem Pulver. — b. *Halb-saures.* —  $2\text{ZnS}, \text{AsS}^3$ . — Durch Fällung mit dem halb-sauren Natriumsalze. Etwas lebhafter gelbe Flocken, aber nach dem Trocknen wie a gefärbt. BERZELIUS. — c. *Einfach-saures.* — Befindet sich Zinkoxyd neben Arsensäure in auch sehr überschüssiger Salz- oder Schwefel-Säure gelöst, so fällt Hydrothion, wenn es nicht an Arsensäure fehlt, sämmtliches Zink als gelbes  $\text{ZnS}, \text{AsS}^3$ . Reducirt man aber vorher die Arsensäure durch schweflige Säure zu arseniger, so fällt Hydrothion blofs Dreifachschwefelarsen und lässt alles Zink gelöst. WÖHLER (Jahresber. 21, 2, 150).

**F. Arsensaures Zinkoxyd mit Ammoniak.** — Man versetzt salzsaures Zinkoxyd mit so viel Salmiak, dass es nicht mehr durch Ammoniak fällbar ist, und digerirt es dann mit einem Gemisch von Ammoniak und arsensaurem Kali. Der anfangs flockige, bald krystallisch werdende Niederschlag, gewaschen,

zwischen Papier ausgepresst und getrocknet, stellt ein weißes Pulver dar, in Säuren, Ammoniak und Kali, nicht in Wasser löslich. Verliert bei 100° das meiste Wasser nebst etwas Ammoniak, und lässt beim Glühen 84,33 Proc. Rückstand, aus 43,57 Th. Zinkoxyd und 40,76 Th. Arsensäure bestehend. BETTE (*Ann. Pharm.* 15, 141).

			BETTE.
NH <sup>3</sup>	17	6,08	5,97
3 ZnO	120,6	48,18	43,57
AsO <sup>5</sup>	115	41,18	40,76
3 HO	27	9,66	9,70
<hr/>			
NH <sup>3</sup> + 3ZnO, AsO <sup>5</sup> + 3Aq 279,6 100,00 100,00			

#### Zink und Antimon.

A. *Antimon-Zink*. — Beide Metalle lassen sich leicht, und zwar nach GERLEN und A. VOGEL ohne Lichtentwicklung, zu einem harten, spröden, stahlfarbenen Gemisch zusammenschmelzen, dessen spec. Gewicht geringer ist, als das mittlere spec. Gewicht der Bestandtheile. GELLERT.

B. *Antimonsaures Zinkoxyd*. — Der durch wenig antimonsaures Kali in einer Zinkvitriollösung erzeugte Niederschlag verschwindet wieder, und wird erst bei mehr antimonsaurem Kali beständig; es setzen sich dann in einigen Stunden kleine weißse Krystallkörner an die Wandungen des Gefäßes. Das Salz verliert beim Erhitzen Wasser und wird gelb, ohne alles Erglimmen; es schmilzt nicht vor dem Löthrohr auf der Kohle, und lässt sich nur bei Zusatz von Alkali reduciren; es ist sehr wenig in Wasser löslich. BERZELIUS.

C. *Fünffach-Schwefelantimonzink*. — 3ZnS, SbS<sup>3</sup>. — Zinkvitriol, in überschüssiges wässriges Fünffachschwefelantimonnatrium getropft, gibt einen dunkelpomeranzgelben Niederschlag, beim Kochen in der Flüssigkeit löslich, beim Auswaschen zum Theil durchs Filter gehend. — Bei Anwendung überschüssigen Zinkvitriols und einigem Kochen entsteht ein dunkelpomeranzgelber Niederschlag, zu einer braunrothen Masse von glänzendem Bruche austrocknend. Dieselbe entwickelt beim Glühen in einer Retorte schweflige Säure und Schwefel, und lässt 82,9 Proc. halbgeschmolzenen Rückstand. Sie löst sich in kochender Salzsäure. Sie löst sich unter Abscheidung von Schwefelzink in wässrigem Kali zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher Säuren unter schwacher Hydrothionentwicklung Fünffachschwefelantimon fallen. RAMMELSBURG (*Pogg.* 52, 233).

			RAMMELSBURG.
4 Zn	128,8	32,71	30,85
Sb	129	32,76	30,81
8 S	128	32,50	32,17
O	8	2,08	
<hr/>			
3ZnS, SbS <sup>3</sup> + ZnO? 389,8 100,00			

## Zink und Tellur.

**A. Tellur-Zink.** — Die Metalle verbinden sich beim Erhitzen unter starker Wärmeentwicklung zu einem grauen, metallglänzenden, porösen, strengflüssigen Gemisch von kristallischem Bruche, nicht in verdünnter Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure löslich. **BERZELIUS** (*Lehrb.* 3, 384).

**B. Tellurigsaurer Zinkoxyd.** — Durch doppelte Affinität. Weiße Flocken. **BERZELIUS**.

**C. Zweifach-Schwefeltellurzink.** —  $3\text{ZnS}, \text{TeS}_2$ . — Durch doppelte Affinität. Der anfangs hellgelbe Niederschlag wird allmählig braun. **BERZELIUS**.

## Zink und Wismuth.

**Wismuth-Zink?** — Beide Metalle lassen sich nicht zusammenschmelzen. **CRAMER**. — Beim Zusammenschmelzen gleicher Theile erhält man 2 Schichten, oben Zink, unten Wismuth, wenig Zink haltend, daher heller roth, feinkörniger und spröder, als reines Wismuth, aber sich beim Erstarren ebenfalls stark ausdehnend. **MARX** (*Schw.* 58, 465). — Nach dem Zusammenschmelzen von 16,18 Th. (6 At.) Zink mit 17,73 Th. (1 At.) Wismuth erhält man eine obere Schicht, aus 13,40 Th. Zink bestehend, und eine untere, 19,40 Th. betragend, von Wismuth, welches nahe am Zink, wegen beigemengten Zinks, etwas weniger blättrig ist; aber eine chemische Verbindung erfolgt nicht. **FOURNET** (*Ann. Chim. Phys.* 54, 247).

## Fernere Verbindungen des Zinks.

**Mit Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin und Palladium.** — Sehr kleine Mengen von Zinn, Blei, Eisen, Kupfer oder Quecksilber vermindern die Festigkeit des Zinks; sehr wenig Eisen oder Kupfer beschleunigt seine Lösung in Säuren; sehr wenig Blei und besonders Quecksilber macht sie langsamer. **KARSTEN** (*J. pr. Chem.* 16, 380).

## NEUN UND ZWANZIGSTES CAPITEL.

## K A D M I U M.

**STROMBYER.** *Schw.* 32, 362; *Ausz. Gilb.* 60, 193.

**BERMANN.** *Gilb.* 59, 95 u. 113; 66, 276.

**MEISSNER.** *Gilb.* 59, 99.

**BOLOFF.** *Bert. Jahrb.* 1819, 250. *Gilb.* 70, 194.

**KARSTEN.** *Archiv f. Bergbau und Hüttenwesen* 1, 209; *Ausz. Bert. Jahrb.* 1819, 244.

**JOHN** in *s. Handwörterbuch der Chemie* 3, 299; auch *Bert. Jahrb.* 1819, 245. — Ferner: *Bert. Jahrb.* 1820, 365.

**CHILDREN.** *Phil. Mag.* Nro. 259, 63; auch *Schw.* 24, 441.

**CLARKE.** *Ann. Phil.* 15, 272; auch *Schw.* 30, 322. Ferner: *Ann. Phil.* 18, 123; 3, 195.

**HERAPATH.** *Ann. Phil.* 19, 435.

**Klaprothium, Melinum.**

**Geschichte.** Im Frühling 1818, wie es scheint, ungefähr gleichzeitig von STROMAYER und HERMANN entdeckt; von Ersterem genauer untersucht.

**Vorkommen.** Als Schwefelkadmium. — Außerdem in kleiner Menge in mehreren Arten von Galmel und Blende, namentlich in der strahligen Blende von Przibram zu 2 bis 3 Procent. STROMAYER. In der Blende von Nuissière zu 1,136 Proc. DAMOUR (J. pr. Chem. 13, 354). Im kieselsauren Zinkoxyd von Freiberg und von Derbyshire; im kohlen-sauren Zinkoxyd von Mendip; im kohlen-sauren und kieselsauren Zinkoxyd der Cumberlandhöhle; im käuflichen englischen Zink; nicht im kohlen-sauren Zinkoxyd von Holywell und im kieselsauren Zinkoxyd aus Ungarn. CLARKE. Die bei der Bereitung des Zinks aus Galmel in Schlesien erhaltenen Zinkblumen (III, 1, unten) enthalten ebenfalls gegen 3 Proc. Alle diese Körper, mit der innern Löthrohrflamme behandelt, beschlagen die Kohle oder das Platin roth.

**Darstellung.** 1. Man löst das kadmiumhaltige Zink, Zinkoxyd oder Zinkerz in verdünnter Schwefelsäure, schlägt aus der mit Säure übersättigten Lösung das Kadmium durch hindurchgeleitetes Hydrothion nieder, löst das gefällte und ausgewaschene Schwefelkadmium in concentrirter Salzsäure, entfernt einen Ueberschuss derselben durch Verdunsten, und fällt das Kadmiumoxyd in kohlen-saurem Zustande durch kohlen-saures Ammoniak, welches man ein wenig im Ueberschusse zufügt, um etwa beigemischtes Kupfer oder Zink wieder zu lösen. Das ausgewaschene und durch Glühen von seiner Kohlensäure befreite Kadmiumoxyd wird mit ausgeglühtem Kienruss in gläsernen oder irdenen Retorten mäfsig rothgeglüht, wo das Metall übergeht. STROMAYER. — 2. JOHNSON behandelt das kadmiumhaltende Zink mit einer unzureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure, wobei das zugleich gelöste Kadmium durch das überschüssige Zink in grauen Flocken gefällt wird; löst diese Flocken in verdünnter Schwefelsäure, dampft letztere Lösung bis zur Trockne ab, nimmt sie wieder in Wasser auf, versetzt sie mit etwas Salzsäure und schlägt daraus durch Zink das Kadmium nieder. — 3. JOHNSON fällt aus der Lösung kadmiumhaltender Zinkblumen in Schwefelsäure durch Hydrothion Schwefelkadmium, zersetzt den Niederschlag durch Salpetersäure, dampft ab, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure, und fällt das Kadmium durch Zink. — 4. Bei der Destillation des Zinks in England entwickeln sich vor den Zinkdämpfen vorzugsweise die flüchtigeren Kadmiumdämpfe, mit brauner Flamme zu einem gelben, braunen oder schwarzen Oxyd verbrennend, welches, nebst Schwefelkadmium, Zinkoxyd und Ruß, gegen 30 Proc. Kadmiumoxyd enthält, und daher durch Auflösen in Salzsäure und Fällen durch Zink viel, durch Sublimation zu reinigendes, Kadmium liefert. HERAPATH. — 5. Aus den schlesischen Zinkblumen (III, 1, unten) bereitet man das Kadmium in Schlesien im Großen, indem man sie mit Kohlenpulver in irdenen Röhren gekübelte glüht, das in der Vorlage abgesetzte Metallpulver, welches noch nur Hälfte aus Zink besteht, noch 2mal in demselben Apparate sublimirt, und endlich das sublimirte Metall in einem Tiegel unter Talg zusammenschmelzt. HOLLUNDER (Kunst. Arch. 19, 245). Alles Zink lässt sich schwerlich auf diese Art entfernen.

**Eigenschaften.** Krystallisirt leicht in Oktaedern; von dichtem Gefüge und hakigem Bruche. Weich, jedoch härter und zusammenhaltender, als Zinn; lässt sich leicht mit dem Messer schneiden; sehr biegsam; lässt sich sehr leicht in dünne Blätt-

chen ausbreiten, oder zu Drath ziehen. STROMEYER. Gibt beim Biegen den Laut des Zinns von sich. CHILDREN. Spec. Gewicht nach dem Schmelzen 8,604 STROMEYER, 8,6355 KARSTEN, 8,67 CHILDREN, 8,677 HERAPATH, 8,73 JOHN; nach dem Hämmern 8,6944 STROMEYER, 9,05 CHILDREN. Stark glänzend; in der Farbe zwischen Zink und Zinn. — Schmilzt unter der Rothglühhitze; verdampft etwas über dem Siedpuncte des Quecksilbers, ohne besondern Geruch. STROMEYER.

### Verbindungen des Kadmiums.

#### Kadmium und Sauerstoff.

##### A. Kadmiumsuboxyd?

Kleesaures Kadmiumoxyd, in einer Retorte bis zum Schmelzpuncte des Bleies erhitzt, verwandelt sich unter Entwicklung von Wasser, Kohlensäure und Sumpfgas in ein grünes Pulver. Quecksilber zieht aus ihm kein Metall aus. An der Luft erhitzt, stößt es unter lebhaftem Erglühen einen Rauch von braunem Oxyd aus, und lässt ein Gemenge von Metall und Oxyd, zum Theil zu goldgelben Körnern von metallhaltendem Oxyd zusammenschmelzend. Theilt verdünnter Schwefelsäure, unter gelndem Aufbrausen von noch zurückgehaltener Kohlensäure, Oxyd mit, während Metall bleibt. Liefert, mit Salpetersäure abgedampft und gegläht, 106,18 Proc. Oxyd, hält also 93,8 [92,9] Proc. Metall auf 6,7 [7,1] Sauerstoff. MARCHAND (*Pogg.* 38, 145). Also ungefähr  $\text{Cd}^{20}$ .

##### B. Kadmiumoxyd. $\text{CdO}$ .

Das Kadmium wird an der Luft etwas matt. STROMEYER. Es hält sich in feuchter Luft, welche frei von Kohlensäure ist; unter Wasser der kohlensäurefreien Luft dargeboten, bedeckt es sich mit weißem Pulver, wohl von Oxydhydrat; in Kohlensäurehaltender Luft erhält es einen weißgrauen Ueberzug, welcher Kohlensäure hält. BONSORFF (*Pogg.* 42, 386). Unter Wasser, welches  $\frac{1}{100}$  Kalihydrat hält, der Luft dargeboten, wird das Metall schwarzgrau, nach dem Trocknen gelb, und das Wasser hält eine Spur Kadmiumoxyd. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 14, 107). — An der Luft erhitzt, verbrennt es leicht zu Oxyd, das sich als ein braungelber, geruchloser Rauch erhebt. STROMEYER. — Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser nur bei Gegenwart einer stärkern Säure, wie Schwefel-, Salz- oder Essig-Säure, unter langsamer Wasserstoffgasentwicklung. STROMEYER. Den Wasserdampf zersetzt das Kadmium erst über seinem Siedpuncte in Kadmiumoxyd und Wasserstoffgas, wenn ein Gemenge von Wasserdampf und Kadmiumdampf durch eine glühende Röhre geleitet wird. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 351). Es oxydirt sich und löst sich rasch in kalter Salpetersäure. STROMEYER. — Man erhält das Kadmiumoxyd durch Verbrennen des Kadmiums, oder durch Glühen des kohlensauren oder salpetersauren Oxyds.

Bald braungelbes, bald braunrothes, bald dunkelbraunes Pulver; schmilzt, verdampft und zersetzt sich nicht in der heftigsten Weißglühhitze. STROMEYER. Spec. Gew. 6,9502.

**KARSTEN.** Von HERAPATH beim Suhliren des Metalls in einer lufthaltenden Glasröhre in purpurnen, undurchsichtigen, strahlenförmig vereinigten Nadeln erhalten.

	STROMEYER.			JOHN.	
Cd	56	87,5	87,45	90 bis 91	
O	8	12,5	12,55	10	9
CdO	64	100,0	100,00	100	100

(CdO = 696,77 + 100 = 796,77. BERZELIUS.)

Kohle entzieht ihm bei schwacher Glühhitze den Sauerstoff. Das sich auf der Kohle vor dem Löthrohr reducirende Kadmium verbrennt sogleich wieder, und beschlägt sie braungelb oder roth.

**Verbindungen.** a. Mit Wasser. — *Kadmiumoxyd-Hydrat.* — Durch Fällen eines wässrigen Kadmiumsalses mit ätzendem Kali. Weiss; verliert in der Glühhitze sein Wasser; zieht an der Luft Kohlensäure an. STROMEYER.

b. Mit Säuren zu *Kadmiumoxydsalzen.* Diese sind meistens farblos, röthen, wenn sie in Wasser löslich sind, Lackmus, schmecken widrig metallisch, und wirken brechenenerregend. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn diese flüchtig ist. Mit kohlensaurem Natron beschlagen sie in der innern Löthrohrflamme die Kohle gelb oder braunroth. — Ihre Lösung in Wasser gibt folgende Reactionen: Zink fällt metallisches Kadmium in Dendriten. CLARKE's Angabe, dass auch Eisen das Kadmium fälle, widersprechen MEISNER und FISCHER. — Hydrothion schlägt auch bei grossem Säureüberschuss alles Kadmium als Schwefelkadmium nieder, welches anfangs citronen-, hierauf pomeranzengelb erscheint; eben so wirken Hydrothionalkalien, in deren Ueberschuss der Niederschlag unlöslich ist. — Frischgefälltes gewässertes Schwefelmangan, Schwefeleisen, Schwefelkobalt und Schwefelnickel fallen aus den Kadmiumsalsen ebenfalls Schwefelkadmium. ANTHON (*J. pr. Chem.* 10, 353). — Ätzende Alkalien fallen weisses Oxydhydrat, sehr leicht in einem kleinen Ueberschusse von Ammoniak löslich, nicht in Kali oder Natron. Auch aus der Lösung in überschüssigem Ammoniak fällt Hydrothion Schwefelkadmium. — Einfach- und zweifach-kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron fällt weisses kohlensaures Oxyd, im Ueberschuss der kohlensauren Alkalien nicht löslich. Nur wenn das Salz viel freie Säure hält, löst sich der Niederschlag in überschüssigem kohlensauren Ammoniak. STROMEYER. — Phosphorsaures Natron fällt weisses phosphorsaures Kadmiumoxyd. — Kleesäure und kleesaure Alkalien fällen weisses kleesaures Oxyd, nicht in kleesauren Alkalien, aber leicht in Ammoniak löslich. — Der weisse Niederschlag durch Einfach-Cyaneisenkalium, und der gelbe durch Anderthalb-Cyaneisenkalium löst sich in Salzsäure. — Durch Zusatz von unterschwefligsaurem Natron und Salzsäure wird kein Schwefelkadmium gefällt; auch geben chromsaure, bernsteinsäure und benzoesaure Alkalien, sowie Galläpfeltinctur, keinen Niederschlag. — Die nicht in Wasser löslichen Kadmiumsalsen lösen sich in Schwefel-, Salz- oder

Salpeter-Säure, und in kaltem wässrigen schwefel-, salz-, salpeter- und bernstein-sauren Ammoniak.

c. Mit Ammoniak und mit Borax.

#### Kadmium und Kohlenstoff.

**Kohlensaures Kadmiumoxyd.** — Weißes Pulver, nach dem Trocknen wasserfrei, nicht in Wasser löslich. STROMEYER. Spec. Gew. ungefähr 4,4938 KARSTEN.

			STROMEYER.	JOHN.
CdO	64	74,42	74,547	72
CO <sup>2</sup>	22	25,58	25,453	25
HO				2
CdO, CO <sup>2</sup>	86	100,00	100,000	99

#### Kadmium und Boron.

**Boraxsaures Kadmiumoxyd.** — Durch Fällung des einfach-schwefelsauren Kadmiumoxyds mittelst Boraxes. — Weißes, schwer in Wasser lösliches Pulver. Enthält 72,115 Kadmiumoxyd gegen 27,885 Boraxsäure. STROMEYER.

#### Kadmium und Phosphor.

**A. Phosphor-Kadmium.** — Grau, schwach metallglänzend, sehr spröde und sehr strengflüssig. Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit lebhafter Flamme zu phosphorsaurem Kadmiumoxyd; löst sich in Salzsäure, unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas. STROMEYER.

**B. Unterphosphorigsaures Kadmiumoxyd.** — Wässrige unterphosphorige Säure, mit überschüssigem kohlensauren Kadmiumoxyd kalt gesättigt, filtrirt und im Vacuum verdunstet, liefert kleine Krystalle. Diese liefern beim Erhitzen in einer Retorte, unter Sublimation von viel Phosphor, ein Gemenge von Wasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas, von welchem sich bloß eine Blase von selbst entzündet, und lassen ein Gemenge von nicht ganz 1 Th. braunem Phosphoroxyd und etwas über 99 Th. phosphorsaurem Kadmiumoxyd, in welchem auf 56,86 Oxyd 43,14 Phosphorsäure kommen. H. ROSE (Pogg. 12, 91).

**C. Phosphorigsaures Kadmiumoxyd.** — Durch doppelte Affinität mit schwefelsaurem Kadmiumoxyd und phosphorigsaurem Ammoniak. Der weiße Niederschlag, in einer Retorte gegläht, entwickelt ohne Feuerentwicklung, aber unter Sublimation von etwas metallischem Kadmium, reines Wasserstoffgas, und lässt eine geschmolzene, nach dem Erstarren schwarze, blasige Masse. H. ROSE (Pogg. 9, 41).

**D. Gewöhnlich phosphorsaures Kadmiumoxyd.** — Durch Fällung eines Kadmiumsalzes mittelst halb-phosphorsauren Natrons. — Weißes, nicht in Wasser lösliches Pulver, welches erst bei anfangender Weißglühhitze zu einem durch-



sichtigen Glase schmilzt, und 69,884 Kadmiumoxyd gegen 30,716 Phosphorsäure enthält. STROMEYER.

E. *Metaphosphorsaures Kadmiumoxyd.* — Salpetersaures Kadmiumoxyd, mit Metaphosphorsäure, dann mit Ammoniak versetzt, gibt einen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak löst, sich aber beim Aussetzen an die Luft wieder abscheidet. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 56, 334).

#### Kadmium und Schwefel.

A. *Schwefel-Kadmium.* — Findet sich als *Greenockit*. — Wird als *Jaune brillant* für die Malerei dargestellt. — Bildet sich schwierig beim Zusammenschmelzen von Kadmium mit Schwefel, leichter beim Glühen von Kadmiumoxyd mit Schwefel; fällt in gelben Flocken nieder beim Zusammenbringen von Hydrothion oder Hydrothionalkali mit Kadmiumsalzen. — Das natürliche erscheint in doppelt 6seitigen Pyramiden und andern Gestalten des 6gliedrigen Systems, spaltbar nach den End- und Seiten-Flächen einer 6seitigen Säule; von 4,9 BROOKE, 4,908 BREITHAUP spec. Gew.; von der Härte des Kalkspaths; demantglänzend, halbdurchsichtig, honiggelb, von pomeranzengelbem und ziegelrothem Pulver, färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen karminroth. Verknistert bei stärkerem Erhitzen. BROOKE, BREITHAUP. — Das künstliche ist im gefällten Zustande ein pomeranzengelbes Pulver, welches bei jedesmaligem Erhitzen bis zum Glühen erst bräunlich, dann kermesinroth wird; schmilzt erst bei anfangender Weisglühhitze, und geseht beim Erkalten in durchsichtigen, citronengelben, glimmerartigen Blättchen. Bei keiner Temperatur verdampfbar. STROMEYER. Spec. Gew. des geschmolzenen künstlichen: 4,605 KARSTEN.

			STROMEYER künstlich.	CONNELL natürlich	THOMSON natürlich.
Cd	56	77,77 ..	78,02	77,30	77,6
S	16	22,22 ..	21,98	22,56	22,4
Fe				Spur	
Cds	72	100,00	100,00	99,96	100,0

Löst sich selbst in erhitzter Salzsäure schwierig auf, wenn sie verdünnt ist; leicht, auch in der Kälte, unter heftiger Entwicklung von Hydrothiongas, ohne alle Abscheidung von Schwefel, wenn sie concentrirt ist. STROMEYER. Zersetzt den Wasserdampf wenig beim Rothglühen; gibt beim Weisglühen Oxyd. REGNAULT. Löst sich in Salpetersäure unter Entwicklung von Hydrothion und Absatz von Schwefel. MEISSNER. Löst sich sehr wenig in Ammoniak. WACKENRODER (*Reptik.* 46, 236).

B. *Schwefligsaures Kadmiumoxyd.* — Das Kadmium löst sich in wässriger schwefliger Säure unter Bildung von viel Schwefelkadmium zu schwefligsaurem Kadmiumoxyd. Der beim Einwirken der schwefligen Säure auf das Metall freiwerdende

Wasserstoff bildet nämlich im Status nascens mit einem Theil der schwefeligen Säure Hydrothion, und dieses fällt wieder einen Theil des gelösten Kadmiumoxyds als Schwefelmetall. FORDOS u. GÉLIS (*Compt. rend.* 16, 1070; auch *J. pr. Chem.* 29, 288).  $3\text{Cd} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_2 = 3(\text{CdO}, \text{SO}_2) + 3\text{H}_2$ ; und  $3\text{H}_2 + \text{SO}_2 = \text{HS} + 2\text{H}_2\text{O}$ ; und  $3(\text{CdO}, \text{SO}_2) + \text{HS} = 2\text{CdO}, 3\text{SO}_2 + \text{CdS} + \text{H}_2\text{O}$ .

C. *Unterschwefelsaures Kadmiumoxyd.* — Die Lösung des kohlensauren Kadmiumoxyds in wässriger Unterschwefelsäure lässt beim langsamen Abdampfen eine krystallische, sehr herbschmeckende, sehr leicht in Wasser lösliche und an feuchter Luft zerfließende Salzmasse. HEEREN.

D. *Schwefelsaures Kadmiumoxyd.* — a. *Halb.* — 1. Durch Glühen von Salz b. STROMEYER. — 2. Durch unvollkommene Fällung von b durch Kali. KÖHN (*Schr.* 60, 344). — Schwer in Wasser löslich, daraus in Schuppen anschliessend. STROMEYER.

			KÖHN (1).	(2).
$3\text{CdO}$	128	72,32	72,01	72,6
$\text{SO}_3$	40	22,60	21,96	19,3
$\text{H}_2\text{O}$	9	6,08	6,03	6,1
$3\text{CdO}, \text{SO}_3 + \text{Aq}$	177	100,00	100,00	100,0

b. *Einfach.* — Krystallisirt mit Wasser in grossen, durchsichtigen, geraden rechtwinkligen Säulen, die denen des Zinkvitriols sehr ähnlich sind, an der Luft stark verwittern (luftbeständig nach MEISSNER), beim schwachen Erhitzen, ohne zu schmelzen, ihr Krystallwasser verlieren, und sich dann beim stärkeren Glühen unter Verlust von Säure in a verwandeln. Leicht in Wasser löslich. STROMEYER.

	Trocken.		STROMEYER.	Krystallisirt.		STROMEYER.
$\text{CdO}$	64	61,54	61,7	$\text{CdO}$ 64	45,72	45,956
$\text{SO}_3$	40	38,46	38,3	$\text{SO}_3$ 40	28,57	28,533
				$4\text{H}_2\text{O}$ 86	25,71	25,521
$\text{CdO}, \text{SO}_3$	104	100,00	100,0	$+4\text{Aq}$ 140	100,00	100,000

E. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelkadmium.* — Hydrothiocarbon-Kalk gibt mit Kadmiumsalzen einen citronengelben, ein wenig, mit gelber Farbe, in Wasser löslichen Niederschlag. BERZELIUS.

#### Kadmium und Iod.

A. *Iod-Kadmium.* — Sowohl auf trockenem, als auf nassem Wege, durch Digestion von Kadmium mit Iod und Wasser, darstellbar. Schmilzt äusserst leicht, krystallisirt beim Erkalten, oder aus Weingeist oder Wasser, in wasserhellen, luftbeständigen, grossen sechseitigen Tafeln, von einem dem Metallglanz sich nähernden Perlglanze. — Entwickelt beim stärkeren Glühen [an der Luft?] Iod. Löst sich leicht in Wasser und Weingeist, woraus es beim Abdampfen wieder als Iodkadmium krystallisirt; aus der wässrigen Lösung fällt Hydrothion nur langsam Schwefelkadmium. STROMEYER.

			STRÖMEYER.
Cd	56	30,77	30,54
J	126	69,23	69,46
CdJ	182	100,00	100,00

**B. Iodsaures Kadmiumoxyd.** — Concentrirte Lösungen von iodsaurem Natron und essigsaurem Kadmiumoxyd gehen sogleich einen, im überschüssigen Kadmiumsalze löslichen, anfangs voluminösen, bald zu einem Krystallmehl zusammenfallenden Niederschlag. Nach dem Trocknen ist es ein wasserfreies weißes Pulver. Dasselbe entwickelt beim Erhitzen in der Retorte Sauerstoffgas und Ioddampf, und lässt ein braunrothes Gemisch von Kadmiumoxyd und Iodkadmium, aus welchem Wasser nichts ansieht, Salpetersäure aber Iod frei macht. — Das Pulver löst sich sehr wenig in Wasser, leichter in Salpetersäure und Ammoniak. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 566).

#### Kadmium und Brom.

**A. Brom-Kadmium.** — 1. Das Kadmium nimmt in der Kälte kein Brom auf; aber fast bis zum Glühen erhitzt, verschluckt es den Bromdampf unter Bildung weißer Nebel von Bromkadmium. — 2. Das gewässerte Bromkadmium geht beim Erhitzen in trocknes über. — Das Bromkadmium schmilzt leicht (und krystallisirt beim Erkalten, CROFT), und sublimirt sich bei stärkerem Erhitzen in weißen abgerundeten perlglänzenden Blättchen. — Es wird durch erhitzte Salpetersäure zersetzt, löst sich aber in Salzsäure, Essigsäure, Weingeist und Aether ohne Zersetzung. BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* 44, 387).

			BERTHEMOT.
Cd	56	41,66	41,47
Br	79,4	58,84	58,58
CdBr	134,4	100,00	100,00

**Gewässertes Bromkadmium oder Hydrobrom-Kadmiumoxyd.** — Das Bromkadmium löst sich leicht in Wasser. Man erhält die Lösung durch Digestion von Kadmium mit Brom und Wasser. Dieselbe liefert beim Abdampfen und Erkalten lange, weißse, verwitternde Nadeln. BERTHEMOT. Sie verlieren bei 100° die eine Hälfte ihres Wassers, bei 200°, ohne zu schmelzen, die andere, ein schmelzartiges Ansehen annehmend. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 241). Bei raschem Erhitzen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser, worauf sie zu trockenem Bromkadmium werden. BERTHEMOT. vgl. CROFT (*Phil. Mag.* J. 31, 356).

	Krystallisirt.		CROFT. RAMMELSBERG.
CdBr	134,4	78,87	79,05 80,5
4HO	36	21,13	20,95 19,5
CdBr + 4Aq	170,4	100,00	100,00 100,0

**B. Bromsaures Kadmiumoxyd.** — Man fällt schwefelsaures Kadmiumoxyd durch bromsauren Baryt, und verdunstet das Filtrat in einer lufthaltenden Glocke neben Vitriölöl. —

## Stickstoff-Kadmium.

Durchsichtige rhombische Säulen, mit Winkeln von  $127^{\circ} 53'$ , die scharfen Seitenkanten abgestumpft, und durch schmale Flächen zugespitzt; die Enden mit 4 Flächen gespitzt. Die Krystalle geben beim Erhitzen Bromdampf Sauerstoffgas, und lassen ein braunes Gemenge von Kadmioxyd und, durch Wasser ausziehbarem, Bromkadmium. Lösen sich in 0,8 Th. kaltem Wasser. RAMMELSBURG (P 55, 74).

	Krystallisirt.		RAMMELSBURG.
CdO	64	33,44	33,88
BrO <sup>5</sup>	118,4	61,86	61,92
HO	9	4,70	4,70
CdO, BrO <sup>5</sup> + Aq		191,4	100,00
		100,00	100,00

## Kadmium und Chlor.

**A. Chlor-Kadmium.** — Durch Schmelzen des sauren Kadmioxyds. Erscheint nach dem Schmelzen eine durchsichtige, metallisch perlgänzende Masse von bitrigem Gefüge; krystallisirt durch Sublimation in durchsichtigen glimmerartigen Blättchen von demselben Glanze. Schmilzt vor dem Glühen, verdampft bei etwas stärkerer Hitze. Verliert an der Luft Durchsichtigkeit und Glanz und zerfällt zu einem weissen Pulver. STROMEYER.

			STROMEYER.
Cd	56	61,27	61,89
Cl	35,4	38,73	38,61
CdCl		91,4	100,00
		100,00	100,00

**Gewässertes Chlorkadmium oder salzsaures Kadmioxyd.** — Durchsichtige, rechtwinklige Säulen, leicht in Wärme verwitternd; leicht in Wasser löslich. STROMEYER JOHN.

**B. Ueberchlorsaures Kadmioxyd.** — Die Auflösung des Oxyds in der wässrigen Säure lässt beim Verdunsten der Darre eine durchsichtige, zerfließliche, in Weingeist lösliche Krystallmasse. SERULLAS (Ann. Chim. Phys. 46, 305).

## Kadmium und Fluor.

**Fluor-Kadmium.** — Setzt sich beim Abdampfen wässriger Lösung in weissen, undeutlich krystallischen Flocken fest an die Wandungen des Gefäßes ab. Schwierig in reinem Wasser, leichter in wässriger Flusssäure löslich. BERZELIUS (Pogg. 1, 26).

## Kadmium und Stickstoff.

**A. Stickstoff-Kadmium?** — Wird wie das Stickstoffzink erhalten (III, 31). Es muss immer überschüssiger Salmiak vorhanden sein. Flüssigkeit trübt sich (bei der Bereitung des Stickstoffzinks bleibt klar), indem das am —Pol freiwerdende Ammoniak Kadmioxydhydrat fällt, welches sich jedoch dem —Pol zunächst durch das weiter wickelte Ammoniak wieder löst. Am —Pol setzt sich bald eine schwache

nige, dunkel bleigraue, nicht krystallische Masse ab, sichtlich zunehmend, welche nach dem Pressen zwischen Glasplatten einem bleigrauen Amalgam ähnlich wird, und nach dem Waschen und Trocknen 4,8 spec. Gew. zeigt. 5 Gran dieser Masse liefern beim Erhitzen 0,18 bis 0,28 Cubikpfl engl. Stickgas, frei von Wasserstoffgas, und lassen einen gelbgrünen Rückstand, dem einige Kadmiumpügelchen beige mengt sind. GROVE (Phil. Mag. J. 19, 99; auch Pogg. 54, 101).

**B. Salpetersaures Kadmiumpyd.** — Krystallisirt in Verbindung mit Wasser in strahlig vereinigten Säulen und Nadeln, STROMEYER; die an der Luft zerfließen, MEISSNER; und sich in Weingeist lösen, ohne dessen Flamme anders zu färben, CHILDREN.

	Trocken.		STROMEYER.		Krystallisirt.		STROMEYER.
CdO	64	54,24	54,09	CdO	64	41,56	42,15
NO <sup>5</sup>	54	45,76	45,91	NO <sup>5</sup>	54	35,07	35,78
				4HO	86	23,87	22,07
CdO, NO <sup>5</sup>	118	100,00	100,00	+4Aq	154	100,00	100,00

**C. Kadmiumpyd-Ammoniak.** — Wässriges Ammoniak löst leicht das Kadmiumpyd auf, welches sich zuerst weiß färbt, und lässt es beim Abdampfen als gallertartiges Hydrat zurück. STROMEYER. — Kali fällt das Kadmiumpyd aus seiner Lösung in Ammoniak. WACKENRODER (Ann. Pharm. 41, 319).

Wässriges kohlen-saures Ammoniak löst nach STROMEYER kein Kadmiumpyd auf; nach JOHN und HERAPATH höchstens eine Spur, nach CLARKE eine größere Menge.

**D. Unterschwefelsaures Kadmiumpyd mit Ammoniak.** — Die Lösung des unterschwefelsauren Kadmiumpyds in erwärmtem Ammoniak, freiwillig verdunstend, setzt die Verbindung als Krystallinehl ab, jedoch, weil beim Verdunsten einige Zersetzung eintritt, mit Kadmiumpydhydrat und unterschwefelsaurem Kadmiumpyd verunreinigt. RAMMELSBURG (Pogg. 58, 298).

			RAMMELSBURG.
2NH <sup>3</sup>	84	20,00	18,32
CdO	64	87,65	88,12
S <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	72	42,85	
2NH <sup>3</sup> + CdO, S <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	170	100,00	

**E. Schwefelsaures Kadmiumpyd mit Ammoniak.** — 100 Th. trocknes schwefelsaures Kadmiumpyd verschlucken unter starker Wärmeentwicklung und Aufschwellen zu einem weißen Pulver 48,69 Th. (3 At.) Ammoniak. Die Verbindung entwickelt beim Glühen, unter Sublimation von sehr wenig schwefligsaurem Ammoniak, viel Ammoniakgas. Sie löst sich in Wasser unter Abscheidung von Kadmiumpyd. H. ROSE (Pogg. 20, 152).

			H. ROSE.
3NH <sup>3</sup>	51	32,9	32,74
CdO, SO <sup>3</sup>	104	67,1	67,26
3NH <sup>3</sup> + CdO, SO <sup>3</sup>	155	100,0	100,00

**F. Iodkadmium-Ammoniak.** — a. 3NH<sup>3</sup>, CdJ. — Trocknes Iodkadmium absorbiert das Ammoniakgas nicht bei gewöhnlicher Temperatur; aber bei gelindem Erwärmen nimmt

es 27,789 Proc. Ammoniak unter Wärmeentwicklung und Aufschwellen zu einem feinen weissen Pulver auf. Beim Erhitzen entwickelt es wieder alles Ammoniak. Wasser scheidet aus dem Pulver Kadmiumoxydhydrat ab, welches etwas Iod zurückhält, und gibt eine Lösung, die noch etwas Kadmium hält, und beim Erwärmen Ammoniak entwickelt. RAMMELSBERG. — b.  $\text{NH}_3, \text{CdJ}$ . — Die Lösung des Iodkadmiums in erwärmtem Ammoniak setzt beim Erkalten sehr kleine Krystalle ab, und die Mutterlauge beim Abdampfen unter Zusatz von Ammoniak noch mehr. Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen, und lassen unter Verlust des Ammoniaks und von, nicht wesentlichem, Wasser, Iodkadmium. Sie werden durch Wasser zersetzt, wie a. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 158).

	a	RAMMELSBERG.		b	RAMMELSBERG	
$2\text{NH}_3$	51	21,89	21,75	$\text{NH}_3$	17	8,54
$\text{CdJ}$	182	78,11	78,25	$\text{CdJ}$	189	91,46
$\text{HO}$						1,48

$2\text{NH}_3, \text{CdJ}$  288 100,00 100,00  $\text{NH}_3, \text{CdJ}$  199 100,00 100,00

Die Lösung des Iodsauren Kadmiumoxyds in wässrigem Ammoniak liefert beim freiwilligen Verdunsten neben Krystallen von Iodsaurem Ammoniak auch Krystallrinden, die wahrscheinlich Iodsaures Kadmiumoxyd mit Ammoniak halten. RAMMELSBERG.

G. Bromkadmium-Ammoniak. — a.  $2\text{NH}_3, \text{CdBr}$ . — Gepulvertes trocknes Bromkadmium schwillt in Ammoniakgas unter Aufnahme von 2 At. Ammoniak (2 bis 3, CROFT) zu einem voluminösen weissen Pulver auf. Beim Erhitzen entwickelt sich alles Ammoniak; beim Auflösen in Wasser scheidet sich ein Theil des Oxyds ab. RAMMELSBERG. — b.  $\text{NH}_3, \text{CdBr}$ . — Concentrirtes wässriges Bromkadmium, mit Ammoniak übersättigt, liefert beim Verdunsten kleine farblose Krystalle, welche sich beim Erhitzen und gegen Wasser wie a verhalten. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 241). Aus der Lösung des Bromkadmiums in warmem wässrigem Ammoniak setzt sich die Verbindung bei schnellem Abkühlen in Krystallkörnern, bei langsamem in regelmässigen Oktaedern ab. CROFT (*Phil. Mag.* J. 21, 356).

	a	RAMMELSBERG.	
$2\text{NH}_3$	34	20,19	22,26
Cd	56	33,25	77,74
Br	78,4	46,56	
$2\text{NH}_3, \text{CdBr}$	168,4	100,00	100,00

	b	RAMMELSBERG.		CROFT.
$\text{NH}_3$	17	11,23	10,66	11,69
Cd	56	36,99	38,19	
Br	78,4	51,78		
$\text{NH}_3, \text{CdBr}$	151,4	100,00		

H. Bromsaures Kadmiumoxyd mit Ammoniak. — Die concentrirte Lösung des bromsauren Kadmiumoxyds, mit so viel Ammoniak gemischt, dass sich der zuerst gebildete Niederschlag wieder löst, liefert beim Verdunsten unter einer Glocke, welche gebrannten Kalk hält, Krystalle. Das Gemisch

zersetzt sich sowohl beim Abdampfen in der Wärme, als bei der Verdünnung, unter Absatz weißer Flocken von bromfreiem Kadmiumoxydhydrat. **RAMMELSBURG** (Pogg. 55, 74).

3 NH <sup>3</sup>	51	12,27
2 CdO	128	30,78
2 BrO <sup>5</sup>	236,8	56,95
<hr/>		
3 NH <sup>3</sup> + 3 (CdO, BrO <sup>5</sup> )	415,8	100,00

**I. Chlorkadmium-Ammoniak.** — a. 3 NH<sup>3</sup>, CdCl. — 100 Th. gepulvertes trocknes Chlorkadmium verschlucken zuerst langsam, dann rasch, unter Wärmeentwicklung und Anschwellen, 53,56 Th. (gegen 3 At.) Ammoniakgas. Die Verbindung verliert an der Luft Ammoniak, bis sie geruchlos geworden und in die folgende Verbindung übergegangen ist. — b. NH<sup>3</sup>, CdCl. — Chlorkadmium gibt bei der Behandlung mit wässrigem Ammoniak ein weißes Pulver, welches sich beim Erwärmen löst, und beim Erkalten wieder als Krystallpulver niederfällt. Dasselbe verliert beim Erhitzen 16,63 Proc. (1 At.) Ammoniak, aber mit etwas Salmiak, daher der Rückstand nicht mehr völlig in Wasser löslich ist. **CROFT** (Phil. Mag. J. 21, 355).

**K. Chlorkadmium - Salmiak oder Chlor - Kadmium-ammonium.** — NH<sup>4</sup>Cl, CdCl. — Die concentrirte Lösung von Chlorkadmium und Salmiak zu gleichen Atomen liefert zuerst silberglänzende Nadeln, welche 1 At. Wasser halten, aber allmählig verschwinden, und durch große Rhomboeder, welche wasserfrei sind, ersetzt werden. Etwas in Weingeist und Holzgeist löslich. **CROFT**.

Das reine, gewässerte, kohlensaure und phosphorsaure Kadmiumoxyd löst sich leicht in schwefel-, salz-, salpeter- und bernstein-saurem Ammoniak. **WITTSTEIN** (Repert. 57, 32).

#### Kadmium und Kalium.

**A. Schwefelsaures Kadmiumoxyd-Kali.** — Liefert Krystalle von der Form des schwefelsauren Bittererdeammoniaks. **MITSCHERLICH**.

**B. Iod-Kadmiumkalium.** — KJ, CdJ. — Nicht krystallisirbar, sehr leicht in Wasser, etwas in Weingeist und Holzgeist löslich. **CROFT**.

**C. Brom-Kadmiumkalium.** — KBr, CdBr. — Wasserhaltende Nadeln, sehr leicht in Wasser, etwas in Weingeist und Holzgeist löslich. **CROFT**.

**D. Chlor-Kadmiumkalium.** — KCl, CdCl. — Liefert dieselben wasserfreien und gewässerten Krystalle, wie Chlor-kadmium-Salmiak. Löst sich nicht so leicht in Wasser, wie C, und auch etwas in Weingeist und Holzgeist. **CROFT**.

#### Kadmium und Natrium.

Kohlensaures Natron löst vor dem Löthrohr nicht das Kadmiumoxyd. **BERZELIUS**.

A. Schmelzender *Borax* löst das Oxyd zu einem klaren, in der Hitze gelblichen, in der Kälte fast farblosen Glase, welches bei einiger Sättigung mit Oxyd durch schwaches, stofsweises Blasen milchweifs, bei stärkerer Sättigung durch blofses Erkalten emailweifs wird, und welches auf der Kohle wegen Reduction und Verdampfung von Kadmium beständig kocht. **BERZELIUS.**

B. *Phosphorsalz* löst das Oxyd reichlich zu einem klaren Glase auf, welches, wenn es gesättigt ist, beim Abkühlen milchweifs wird. **BERZELIUS.**

C. *Chlor-Kadmiumnatrium*. —  $\text{NaCl}, \text{CdCl}$ . — Warzige Krystalle, 3 At. Wasser haltend, in 1,4 Th. Wasser von  $16^\circ$  und auch etwas in Weingeist und Holzgeist löslich. **CNOFF.**

#### Kadmium und Kalk.

*Unterphosphorigsaurer Kadmiumoxyd-Kalk?* — Durch Kochen von überschüssigem kleeausen Kadmiumoxyd mit unterphosphorigsaurem Kalk und Wasser, und Verdunsten des Filtrats im Vacuum erhält man eine Krystallmasse, welche beim Erhitzen in der Retorte leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt, und sich dadurch vom reinen unterphosphorigsauren Kadmiumoxyd unterscheidet. Sie hält unterphosphorigsauren Kalk 3,74, — unterphosphorigsaures Kadmiumoxyd 68,80, — Wasser 27,46 (4 At.). **H. ROSK (Pogg. 12, 294).**

#### Kadmium und Silicium.

*Gewässertes Fluor-Siliciumkadmium*. — Lange, wasserhelle, sehr leicht in Wasser lösliche Säulen, in warmer Luft zu einer undurchsichtigen, leicht zerfallenden Masse verwitternd. **BERZELIUS (Pogg. 1, 199).**

#### Kadmium und Scheel.

A. *Scheelsaures Kadmiumoxyd*. — a. *Einfach*. — Einfach-scheelsaures Kali oder Natron fällt aus Kadmiumsalzen ein weisses Pulver, welches sich beim Erhitzen unter Verlust seines Wassers röthlich oder gelblich, dann beim Glühen blauschwarz färbt, und dabei stark zusammenbackt. Es löst sich in Phosphorsäure, Kleeausure und Ammoniak, nicht in Wasser. — b. *Zweifach*. — Durch Fällung mit 2fach-scheelsaurem Alkali. Der weisse pulverige Niederschlag ist wasserfrei; er wird beim Glühen grau und backt zusammen; er löst sich in Phosphorsäure, Kleeausure, Essigsäure und Ammoniak, nicht in Wasser. **ANTHON (J. pr. Chem. 9, 341).**

	a, geglüht.		ANTHON.		a, gewässert.		ANTHON
$\text{CdO}$	84	34,78	35,87	$\text{CdO}$	84	31,68	33
$\text{WO}_3$	120	65,22	64,18	$\text{WO}_3$	120	59,41	59
				$2\text{HO}$	18	8,91	9
$\text{CdO}, \text{WO}_3$	184	100,00	100,00	$+ 2\text{Aq}$	208	100,00	100

B. *Dreifach-Schwefelscheelkadmium*. —  $\text{CdS}, \text{WS}^2$ . — Fällt beim Vermischen der Lösungen eines Kadmiumsalzes und



des Dreifach-Schwefelscheelkaliums sogleich als citronengelbes Pulver nieder. **BERZELIUS.**

#### Kadmium und Molybdän.

**A. Molybdänsaures Kadmiumoxyd.** — Molybdänsaures Ammoniak erzeugt mit schwefelsaurem Kadmiumoxyd einen grauweißen Niederschlag, welcher durch gelindes Glühen bräunlich wird. **BRANDES.**

**B. Dreifach-Schwefelmolybdänkadmium.** — Durch Fällen eines Kadmiumoxydsalzes mit Dreifach-Schwefelmolybdänkalium. Dunkelbrauner, nicht in Wasser löslicher Niederschlag. **BERZELIUS.**

**C. Vierfach-Schwefelmolybdänkadmium.** — Durch Fällen mit Vierfach-Schwefelmolybdänkalium. Rother Niederschlag. **BERZELIUS (Pogg. 7, 286).**

#### Kadmium und Vanad.

**Vanadsaures Kadmiumoxyd.** — a. *Einfach.* — Beim Mischen concentrirter Lösungen eines einfach-vanadsauren Alkali's und eines Kadmiums Salzes fällt ein Theil sogleich mit gelber Farbe nieder, allmählig weiß werdend; der gröfsere Theil des Salzes setzt sich erst später als weisse Krystallrinde ab. — b. *Zweifach.* — In Wasser löslich. **BERZELIUS.**

Uebermangansaures Kali fällt nicht das salzsaure Kadmiumoxyd. **FRÖMMEKE.**

#### Kadmium und Arsen.

**A. Dreifach-Schwefelarsenkadmium.** — Man fällt ein Kadmiumsalz durch die gesättigte Lösung des Dreifach-schwefelarsens in Hydrothionammoniak. — Der blasse gelbe, nach dem Trocknen pomeranzengelbe Niederschlag wird in der Hitze halbflüssig, und verwandelt sich, durch Verlust von Operment, in eine aufgeblähte, metallischgraue Verbindung von Schwefelkadmium mit wenig Operment, die ein dunkelgelbes Pulver gibt. **BERZELIUS (Pogg. 7, 146).**

**B. Fünffach-Schwefelarsenkadmium.** — Wässriges Fünffachschwefelarsennatrium fällt die Kadmiumsalze hellgelb. **BERZELIUS (Pogg. 7, 83).**

#### Kadmium und Antimon.

**Fünffach-Schwefelantimonkadmium.** — Die Lösung des Schlippe'schen Salzes gibt mit einem Kadmiumsalze, wenn ersteres vorwaltet, einen hellpomeranzengelben, wenn letzteres, einen dunkleren, bei längerem Verweilen unter der Flüssigkeit rothbraun werdenden Niederschlag. **KAMMELBERG (Pogg. 52, 236).**

## Kadmium und Tellur.

**Zweifach - Schwefeltellurkadmium.** — Wie Cerium (II, 844).

Fernere Verbindungen des Kadmiums.

Mit Kupfer, Quecksilber und Platin.

## DREISSIGSTES CAPITEL.

## Z I N N.

PROUST. *J. Phys.* 51, 173; auch *Scher. J.* 8, 481. — *J. Phys.* 61, 338; auch *N. Gehl.* 1, 249; auch *Gilb.* 25, 440.

BRZELIUS. *Schw.* 6, 284. — Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 5, 141; auch *N. Tr.* 2, 2, 359.

J. DAVY. *Schw.* 10, 321.

GAY-LUSSAC. *Ann. Chim. Phys.* 1, 40.

**Etain, Stannum, Jupiter.**

**Geschichte.** Das metallische Zinn war schon zu Moses Zeiten bekannt; es wurde von den Phöniciern aus Spanien und England geholt. Das Doppeltchlorzinn wurde im 16. Jahrhundert von LISAVIUS entdeckt. Die Bereitung des Musivgoldes lehrte schon KUNKEL. PRIESTLEY, PROUST, J. DAVY und BRZELIUS haben am meisten zur Kenntniss der Zinnverbindungen beigetragen.

**Vorkommen.** Meistens als Oxyd, im Zinnstein; selten mit Schwefel und Kupfer, im Zinnkies. In sehr kleinen Mengen findet sich das Zinnoxyd im Saidschützer Wasser, und in manchen Meteorsteinen, BRZELIUS; im Manganepidot und Braunstein aus Piemont, und in allen skandinavischen Epidoten, SOBERGO.

**Darstellung im Großen.** Man verkleinert den Zinnstein, röstet ihn, um Arsen und Schwefel der beigemengten Erze zu verjagen, und die übrigen Metalle in lockere, durch Waschen vom schwereren Zinnstein zu entfernende, Oxyde zu verwandeln, und schmelzt ihn in Berührung mit Kohle entweder in Schachtöfen, oder in Flammöfen, zum Theil unter Zusatz eines kalkigen Flussmittels. — **Reinigung im Großen.** — 1. Durch gelindes Erhitzen, wobei das reinere Zinn schmilzt und abfließt, während die strengflüssigeren Legierungen des Zinns mit den fremdartigen Metallen ungeschmolzen zurückbleiben. — 2. Durch Schmelzen bei unvollkommenem Zutritt der Luft, wo sich die fremdartigen Metalle nebst einem Theile des Zinns vorzugsweise oxydiren. — Das Malacca- und Banka-Zinn und

*englische Korn-Zinn* ist das reinste; hierauf folgt das *gemeine englische Kornzinn*; hierauf das *englische Blockzinn* und das *sächsische* und *böhmische Bergzinn*; dann das *Abgangs-* und *Abstrich-Zinn*. — Die Verunreinigungen bestehen in Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Blei, Eisen und Kupfer; sie bleiben beim Auflösen des Zinns in Salzsäure größtentheils als schwarzes Pulver zurück; der größere Theil des Arsens entwickelt sich dabei als Arsenwasserstoffgas, und lässt sich durch die Methode von MARSH entdecken. STÖRMER (Ann. Pharm. 29, 216) fand in allem käuflichen Zinn, und daher auch im Stanniol und Weißblech, Arsen, nur nicht in einer Sorte von Banka-Zinn und von englischem Kornzinn, und auch CHEVALLIER (J. Chim. med. 16, 250) erhielt beim Auflösen von angeblich arsenfreiem Banka-Zinn, wobei sich kein schwarzes Pulver abschied, arsenhaltendes Wasserstoffgas. — *Reinigung im Kleinen*. Man oxydirt Zinnfeile durch überschüssige Salpetersäure, wäscht das erhaltene Oxyd mit Salzsäure und Wasser aus, und reducirt es durch schwaches Weißglühen in einem verschlossenen Kohlentiegel. Beim Waschen bloß mit Wasser hält das Zinnoxid Kupferoxyd zurück.

*Eigenschaften*. Krystallsystem 4gliedrig. — Leitet man einen schwachen Strom der Daniell'schen Batterie (I, 878) durch wässriges salzsaures Zinnoxidul, so dass die + El. mittelst einer Zinnplatte zugeführt wird, so setzen sich in 4 Tagen an den — Polardrath vollkommenen Krystalle des viergliedrigen Systems, Fig. 39, ohne p-Fläche, dagegen mit den 4 a-Flächen und mit 8, auf e und a gesetzten Zuspitzungsflächen. Häufig kommen Zwillingsskrystalle vor. MILLER (Phil. Mag. J. 28, 268). — MATHER (Sill. amer. J. 27, 254) erhielt auf Zinn, unter salzsaurer Zinnlösung befindlich, rechtwinklig 4seitige Krystalle von Zinn. — BROOKE erhielt durch langsames Erkalten des geschmolzenen Zinns, und Abgießen des noch flüssigen Theils 8seitige Nadeln. — Dagegen erhielt PAJOT (J. Phys. 88, 52) auf diese Weise rhombische Säulen; und BREITHAUPT (Schw. 52, 171) sah Zinn aus einem Cornwalliser Zinnofen in kurzen regelmäsig 6seitigen Säulen krystallisirt. Diese Krystalle hält MILLER für  $\text{CuSn}^2$ . FRANKENHEIM (Pogg. 40, 456) schließt aus den Winkeln der Dendriten eines Zinnbaums, dass seine Krystalle dem regelmäsigigen System angehören. — Spec. Gew. der Zinnkrystalle 7,178 und nach ihrem Schmelzen und Erstarren 7,203 MILLER; des nach dem Schmelzen erstarrten Zinns 7,291 BRISSON, 7,2911 KUPFFER, 7,2905 KARSTEN; des gewalzten 7,299 BRISSON. Weicher als Gold, härter als Blei; zeigt hakigen Bruch. Knistert beim Biegen. Dieses Geschrei des Zinns ist von der Verschiebung der Krystalltheile, aus welchen es besteht, abzuleiten. — Lässt sich nicht zu seinem Drath ziehen, aber in dünne Platten ausdehnen. *Stanniol, unächtes Blatt Silber*. — Bläulichweiß, stark glänzend. — Schmilzt bei  $222,5^\circ$  G. A. ERMAN, bei  $228^\circ$  CRIGHTON, bei  $230^\circ$  KUPFFER, bei  $267^\circ$  MORVEAU, und zieht sich beim Erstarren schwach zusammen. MARX. Siedet in der Weißglühhitze. — Der dem Zinn zugeschriebene widrige Geruch kommt ihm nicht an und für sich zu, sondern entwickelt sich erst aus seiner Einwirkung auf thierische Theile, wie Finger, mit denen es in Berührung kommt. — Das Zinn wird durch mäsig starke Salpetersäure, ohne sich zu lösen, zu einem weißen Pulver zerfressen. — Auch lässt es sich durch sein Verhalten gegen Goldlösung, welche überschüssige Salzsäure hält, leicht von ähnlichen Metallen unterscheiden; seine gereinigte Oberfläche färbt sich dadurch schwarz, ohne Gasentwicklung; Zink färbt sich schwarz unter Gasentwicklung, Blei schwärzt sich nicht. FRIEDEMANN (Repert. 77, 224).

## Zinnoxydul.

### Verbindungen des Zinns.

### Zinn und Sauerstoff.

#### A. Zinnoxydul. $\text{SnO}$ .

*Protoxyde d'Etain.* — *Bildung.* Das Zinn zersetzt langsam das mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Kali verbundene Wasser und löst sich in diesen Stoffen als Oxydul auf. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas hält Arsen, wenn dieses im Zinn vorkommt. — Auch die wässrigen Lösungen von Salmiak, Kochsalz, zweifachschwefelsaurem Kali, Alaun, Weinstein und Boraxweinstein lösen bei der Wärme etwas Zinn als Oxydul auf; sehr wenig lösen die von salpetersaurem Natron, einfach-weinsaurem Kali und Selgnettesalz. Die Lösungen von kohlensaurem Kali, schwefelsaurem Natron, salzsaurem Baryt oder Kalk, schwefelsaurer Bittererde, und weinsaurem Kali ammoniak behalten zwar nichts gelöst, bewirken aber an der Luft den Absatz von Zinnoxyd. Salpeter, Borax und halb-phosphorsaures Natron sind ohne alle oxydirende Wirkung. LINDS (Berl. Jahrb. 32, 399). CLUDIVS (J. pr. Chem. 9, 161).

*Darstellung.* 1. Man schlägt das Zinnoxydul aus seiner Auflösung in Salzsäure durch überschüssiges kohlensaures Kali als Hydrat nieder, wäscht dieses mit ausgekochtem Wasser, bei möglichst abgehaltener Luft, schnell aus, trocknet es bei höchstens  $80^{\circ}$ , und befreit es durch Erhitzen in einer ganz mit dem Hydrat, und außerdem mit Wasserstoff- oder kohlensaurem Gas gefüllten, Retorte vom Wasser. BERZELIUS — 2. Man fällt das salzsaure Zinnoxydul durch überschüssiges Ammoniak, und verwandelt das abgeschiedene Zinnoxydulhydrat dadurch, dass man die Flüssigkeit einige Zeit kochen lässt, in wasserfreies Oxydul, welches man schnell auswäscht und trocknet. GAY-LUSSAC. — 3. Man sättigt wässrige Salzsäure mit Zinn, dampft die Lösung in Berührung mit einem Zinnstück ab, bis geschmolzenes Einfachchlorzinn bleibt, nimmt das Zinn heraus, mengt 1 At. Chlorzinn ( $= 94,4$  Th.) in einem Mörser mit 1 At. ( $= 143,2$  Th.) oder mehr krySTALLISIRTEM kohlensauren Natron, erhitzt das flüssige Gemenge in einer Schale unter fleißigem Umrühren, bis es durch und durch schwarz ist, zieht nach dem Erkalten das Chlornatrium mit kochendem Wasser aus, wäscht damit das Oxydul auf dem Filter, und trocknet es bei gelinder Wärme. SANDALL (Phil. Mag. J. 12, 216; auch J. pr. Chem. 14, 254). Diese Weise ist vorzüglich. BÖTTGER (Ann. Pharm. 29, 87).

Schwarzes Pulver, von 6,666 spec. Gew., nach dem Zerreiben braungrünlich. BERZELIUS. Olivengrün. GAY-LUSSAC. Blauschwarz oder schiefergrau. SANDALL. Wenn man Zinnoxydulhydrat mit einer zur Lösung nicht genügenden Menge von Kalilauge kocht, so verwandelt sich das ungelöst bleibende in kleine, harte, glänzende, schwarze Krystalle von wasserfreiem Oxyd. Diese zerfallen bei  $200^{\circ}$  unter Verkalstern und Anschwellen zu dem olivengrünen Oxydul, wie es GAY-LUSSAC erhielt. Dampft man eine sehr verdünnte Salmiaklösung ab, in welcher Zinnoxydulhydrat vertheilt ist, so verwandelt sich dieses, sobald Salmiak krystallisirt, in wasserfreies Oxydul, in Gestalt eines zinnoberrothen Pulvers, welches sich durch Reiben mit

einem harten Körper sogleich in das grüßbraune Oxyd verwandeln läßt. Also 3 Modificationen: krystallisirt, olivengrün und roth. FARMY (*Compt. rend.* 15, 1107; auch *N. J. Pharm.* 3, 26).

			BERZELIUS.	J. DAVY.	GAY-LUSSAC.	PROUST.
Sn	59	88,06	88,038	88,01	88,106	87
O	8	11,94	11,972	11,99	11,894	18
SnO	67	100,00	100,000	100,00	100,000	100

(SnO = 785,29 + 100 = 885,29. BERZELIUS.)

**Zersetzungen.** Durch Kohle in stärkerer Glühhitze, durch Kalium bei geringer Erhitzung und unter Feuerentwicklung zu Metall; durch Schwefel zu Schwefelzinn und schwefliger Säure; durch Kochen mit wenig erhitzter Kalilauge in Metall und sich auflösende Zinnsäure.

**Verbindungen.** a. Mit Wasser. — *Zinnoxhydulhydrat.* — Fällt beim Vermischen des aufgelösten salzsauren Zinnoxhyduls mit überschüssigem kohlensauren Kali oder mit überschüssigem Ammoniak als ein blendend weißes Pulver nieder, welches nach PROUST 5 Proc. Wasser enthält, die es nach BERZELIUS sowohl durch gelindes Erhitzen, als auch durch Kochen mit Wasser verliert.

b. Mit den Säuren zu *Zinnoxhydulsalzen*. Man erhält sie durch Auflösen des metallischen Zinns, des Oxyduls oder seines leichter löslichen Hydrats in Säuren. Sie sind meistens ungefärbt oder gelblich, röthen Lackmus und schmecken sehr unangenehm metallisch. Sie entziehen der Luft und vielen Sauerstoffverbindungen begierig den Sauerstoff, und gehen dadurch in Zinnoxhydalsalze über; sie fällen daher salzsaures Goldoxyd purpurn oder braun u. s. w. Das Genauere s. beim salzsauren Zinnoxhydul. — Sie verlieren beim Glühen ihre Säure, wenn diese flüchtig ist, und lassen bei Luftzutritt Zinnoxhyd. In der innern Löthrohrflamme auf der Kohle geben sie mit kohlensaurem Natron Zinnkörner. — Zink und Cadmium schlagen aus der wässrigen Lösung das Zinn baumförmig nieder. *Zinnbaum, Arbor Jovis.* Essigsaures Zinnoxhydul wird durch Zink und Cadmium nicht gefällt. Eisen reducirt das Zinn aus dem salz- oder essig-sauren Salze nur, wenn zum Wasser, in welchem sich das Eisen befindet, höchst langsam die etwa in einer Blase enthaltene und eingetauchte Zinnlösung durch Endosmose tritt; in der Siedhitze fällt Eisen nicht das salzsaure Zinnoxhydul. Bei reducirt anfangs ein wenig Zinn, in schönen Nadeln, dann hört alle Wirkung auf. FISCHER (*Pogg.* 9, 263; 10, 603). Hydrothiongas und Hydrothionammoniak fallen dunkelbraunes gewässertes Einfach-Schwefelzinn. Dieses löst sich in einem großen Ueberschusse von Hydrothionammoniak, falls dieses hydrothioniges hält, und wird daraus durch Säuren als gelbes Zweifach-Schwefelzinn gefällt. H. ROSK. — Die Gränze der Fällung durch Hydrothion findet bei der 120000fachen Verdünnung statt. PRAFF. — Die Lösung von 1 Th. krystallisirtem salzsauren Zinnoxhydul in 100 Th. Wasser, mit 15 Th. Salzsäure von 1,168 spec. Gew. gemischt, wird durch Hydrothion noch sogleich gefällt; bei 25 Salzsäure erst nach einiger Zeit; bei 40 Salzsäure gar nicht, aber sogleich bei Zusatz von mehr Wasser. REINSCH (*J. pr. Chem.* 13, 132). — Iodkalium gibt einen gelbweißen käsigen Niederschlag,

welcher sich bei richtigem Verhältnisse und richtiger Concentration bald in rothes Einfach-Iodzinn verwandelt. — Ammoniak, kohlensaures Ammoniak und kohlensaures Kali fallen weisses Oxydulhydrat, in einem Ueberschusse dieser Fällungsmittel nicht löslich. — Ein Ueberschuss von Kali dagegen löst das gefällte Hydrat wieder auf zu einer Flüssigkeit, welche langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen metallisches Zinn krystallisch oder als schwarzes Pulver absetzt, und zinn-saures Kali gelöst behält. — Phosphorsaures Natron fällt weisses phosphorsaures Oxydul. — Kleesäure fällt weisses kleesaares Oxydul. — Krokonsaures Kali fällt die Zinnoxysalze pomeranzengelb; bernsteinsäure und benzoessäure Alkalien fallen sie nach PRÄFF bis zu ihrer 10000fachen Verdünnung weifs. — Galläpfeltinctur gibt, wenn die Säure nicht zu sehr vorherrscht, reichliche hellgelbe Flocken. — Einfach- und Anderthalb-Cyaneisenkalium gibt weisse, in Salzsäure lösliche Niederschläge. — Die nicht in Wasser löslichen Zinnoxysalze lösen sich, wofern sie nicht geglüht wurden, in Salzsäure, nicht in Salmiak.

### c. Mit Kali und Natron.

Mittlere Oxydationsstufen des Zinns zwischen Oxydul und Oxyd.

a. Zinnesesquioxydul.  $\text{Sn}^2\text{O}_3$ . — 1. Man kocht etwas überschüssiges wässriges salzsaures Zinnoxysal mit frischgefalltem Eisenoxydhydrat oder Manganoxydhydrat, und wäscht das niederfallende Sesquioxysalhydrat aus. FUCHS (*Kastn. Arch.* 23, 868). —  $\text{Fe}^2\text{O}_3 + 2\text{SnCl} = \text{Sn}^2\text{O}_3 + 2\text{FeCl}$ . — Es bleibt hier leicht Eisenoxydhydrat beigemengt. BERZELIUS. — In der Kälte wirkt das frischgefallte Eisenoxydhydrat viel langsamer, als beim Kochen; getrocknetes Hydrat bedarf anhaltenden Siedens; feingepulverter Eisenglanz wirkt auch beim Kochen auf sehr unvollständig. Auch wenn das salzsaure Zinnoxysal keine freie Säure hält, löst sich im Anfange etwas Eisen auf, bevor die Fällung des Sesquioxysals erfolgt. Kocht man das Eisenoxydhydrat mit überschüssigem salzsauren Zinnoxysal stark ein, so verschwindet der zuerst gebildete Niederschlag, erscheint aber bei Wasserzusatz wieder, doch ist dann das Sesquioxysal mit halb-salzsaurem Zinnoxysal gemengt. — Gepulverter Pyrolusit wirkt auch beim Kochen sehr langsam; kocht man aber fast bis zur Trockne ein, wobei kein Chlor, aber viel Salzsäure entweicht, und löst wieder in Wasser, so scheidet sich Sesquioxysal aus, mit Pyrolusit gemengt. FUCHS. — 2. Man mischt salzsaures Zinnoxysal mit salzsaurem Eisenoxyd, und schlägt aus dem Gemisch, wenn seine gelbe Farbe in die grünliche übergegangen ist, durch nicht überschüssigen kohlensauren Kalk bei gelinder Wärme das Hydrat nieder. FUCHS (*J. pr. Chem.* 5, 318). — 3. Man mischt eine mit Ammoniak möglichst neutralisirte Lösung des salzsauren Zinnoxysals im Ueberschuss mit der dunkelrothen Lösung des basisch salzsauren Eisenoxys, durch Sättigung wässrigen salzsauren Eisenoxys mit frischgefalltem Eisenoxydhydrat oder durch Versetzen von salzsaurem Eisenoxyd mit soviel Ammoniak erhalten, als ohne bleibende Fällung angeht, und erwärmt das Gemisch in einer fast ganz damit gefüllten Flasche auf 60°. Hierbei fällt unter allmälliger Entfärbung der anfangs dunkelbraunen Flüssigkeit das Zinnesesquioxysalhydrat eisenfrei nieder. BERZELIUS (*Pogg.* 29, 443). — Weiss, mit einem Stich ins Gelbliche. FUCHS. Der schleimige, schwer zu waschende Niederschlag trocknet zu gelben durchscheinenden Körnern aus. Bei abgehaltener Luft geglüht, wird das Hydrat schwarz. Es löst sich völlig in Ammoniak, ist also kein Gemenge von Oxyd und Oxydul, da sich letzteres nicht löst. BERZELIUS. — [Den-

noch vielleicht ein Salz =  $\text{SnO}, \text{SnO}_2$ , worin die Zinnsäure die lösliche Modification besitzt.]

b. *Anomal zinnsaures Zinnoxidul*. — Zinnoxidhydrat, durch Behandeln des Zinns mit Salpetersäure erhalten, nimmt in der Kälte aus wässrigem salzsauren Zinnoxidul alles Zinnoxidul auf, und verwandelt sich in eine pomeranzengelbe Verbindung der anomalen Zinnsäure mit Zinnoxidul. FREMY (N. J. Pharm. 1, 344). Das Verhältniss ist, einer Andeutung von FREMY zufolge, wahrscheinlich =  $\text{SnO}, 3\text{SnO}_2$ .

## B. Zinnoxid, Zinnsäure. $\text{SnO}_2$ .

*Deutoxyde d'Etain, Acide stannique*. — Findet sich als Zinnstein und Holzzinn.

*Bildung*. 1. Zinn, an der Luft bis zum Kochen erhitzt, verbrennt mit heller, weißer Flamme zu Zinnoxid, *Zinnblumen, Flores Stanni s. Jovis*; an der Luft geschmolzen, überzieht es sich mit einer grauen Haut und verwandelt sich in ein graues Gemenge von Metall und Zinnoxid, *Zinnasche*, welches beim längeren Glühen zu reinem Oxyd wird. — Unter Wasser, welches  $\frac{1}{1000}$  Kali hält, wird das Zinn matt, und theilt ihm etwas Zinnoxid mit. A. VOGEL (J. pr. Chem. 14, 107). — 2. Bei der Zersetzung des Wasserdampfes durch glühendes Zinn bildet sich Zinnoxid. GAY-LUSSAC, REGNAULT. — 3. Durch Salpetersäure wird das Zinn rasch, unter lebhafter Wärmeentwicklung, in Zinnsäurehydrat verwandelt, wobei sich salpetersaures Ammoniak erzeugt; nach PROUST oxydirt rauchende Salpetersäure schmelzendes Zinn unter Verpuffung. — 4. Zinn mit erhitztem Vitriolöl gibt schwefelsaures Zinnoxid und schweflige Säure. — 5. Beim Verpuffen des Zinns mit Salpeter erzeugt sich zinnsaures Kali. — 6. Beim Erhitzen des Zinns mit Quecksilberoxyd bildet sich Zinnoxid und Quecksilber. — 7. Das Zinnoxidul bleibt bei gewöhnlicher Temperatur an trockner Luft unverändert; feucht verwandelt es sich in 1 Jahr in Oxyd, PROUST; an der Luft erhitzt, oder nur vom Funken des Feuerstahls berührt, verglimmt es gleich Zunder, mit großer Lebhaftigkeit und etwas weißem Rauch, zu Oxyd, und auch das Oxydulhydrat verbrennt in der Lichtflamme, doch weniger lebhaft. BERZELIUS. Das Oxydulhydrat, unter Wasser mit kohlensaurem Kupferoxyd in Berührung, bildet unter Kohlensäureentwicklung ein Gemeng von Zinnoxid und Krystallblättchen von Kupfer. PROUST.

*Darstellung*. 1. Durch rasches oder langsames Verbrennen des Zinns. — 2. Man fällt aus salzsaurem Zinnoxid das Hydrat mittelst kohlensauren Kali's oder mittelst Ammoniaks, wäscht aus und glüht. — 3. Man oxydirt das Zinn durch Salpetersäure und glüht das Hydrat nach dem Auswaschen. — 4. Man erhitzt 1 Th. Zinnfeile mit 4 Th. Quecksilberoxyd in einer Retorte. BERZELIUS.

*Eigenschaften*. Xsystem des Zinnsteins 4gliedrig; Fig. 21, 29, 30 u. a. Gestalten.  $e : e' = 133^\circ 36' 18''$ ;  $e : e'' = 67^\circ 43' 32''$ ; spaltbar nach c. HAUY. — Spec. Gew. 6,639 HERAPATH, 6,96 MOHS. Härter als Feldspath; durchsichtig, braungelb. Durch Eisen- und Mangan-Oxyd oft braunschwarz gefärbt. — Das nach (4)

bereitete Oxyd ist ein weißes; alles übrige künstlich erhaltene ist ein strohgelbes, sich bei jedesmaligem Erhitzen vorübergehend pomeranzengelb und braun färbendes, Lackmus nicht röthendes Pulver. Spec. Gew. des künstlichen 6,90 P. BOULLAY; des nach (3) bereiteten 6,64 BERZELIUS. — Alles Zinnoxyd ist sehr strengflüssig und nicht verdampfbar.

			PROUST.	J. DAVY.	THOMSON.	GAY-LUSSAC.	BERZELIUS.	KLAPROTH.
Sn	59	79,67	78,1 bis 78,4	78,84	78,88	78,6	78,62	79,5
SO	16	21,33	21,9 „ 21,6	21,66	21,62	21,4	21,38	20,5
SnO <sup>2</sup>	75	100,00	100,0	100,00	100,00	100,0	100,00	100,0

(SnO<sup>2</sup> = 785,29 + 2. 100 = 935,29. BERZELIUS.)

**Zersetzungen.** Durch Kalium und Natrium bei schwachem Erhitzen, unter Feuerentwicklung zu Metall; durch Kohle in starker Glühhitze (auch vor dem Löthrohr auf der Kohle bei Zusatz von kohlensaurem Natron und starkem Blasen) zu Metall; dessgl. durch Kohlenoxydgas, DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 43, 233); LEPLAY u. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 65, 404), GM.; auch durch ein Gemenge von gleichen Maasssen von Kohlenoxydgas und kohlensaurem Gas, LEPLAY u. LAURENT; auch durch das Knallgasgebläse, CLARKE, PFAFF, und durch einen Strom Wasserstoffgas, bei derselben Hitze, bei der auch das Zinn das Wasser zersetzt, DESPRETZ; leicht durch schwachglühendes Cyankalium, welches zu cyansaurem Kali wird, LIEBIG. — Durch Schwefel zu Schwefelzinn und schwefeliger Säure.

**Verbindungen.** Bei der Zinnsäure kommen 2, von BERZELIUS entdeckte, isomere Zustände vor, wonach sie mit Wasser, Säuren und Basen 2 Reihen von Verbindungen bildet. a. In dem aus Zinn durch Salpetersäure erzeugten Hydrat befindet sich die Säure  $a\text{SnO}^2$ , welche weniger Basis annimmt, daher der Metaphosphorsäure verwandt. — b. Das durch Fällen des salzsauren Zinnoxyds mit kohlensaurem Alkali erhaltene Hydrat hält die Säure  $b\text{SnO}^2$ , 3mal so viel Basis sättigend, also der gewöhnlichen Phosphorsäure vergleichbar. BERZELIUS nennt die erstere *Oxydum stannicum*, die letztere *Oxydum parastannicum*; FRÉMY die erstere *Acide stannique*, die letztere *Acide metastannique*. Diese Benennungen verdienen aber umgekehrt zu werden, damit sie mit denen der Phosphorsäuren übereinstimmen. Vor der Hand möge die durch Salpetersäure erzeugte Säure als *anomale* bezeichnet bleiben.

a. Mit Wasser. — a. *Anomales Zinnsäurehydrat.* — Man oxydirt Zinn vollständig durch mäsig starke Salpetersäure, und wäscht das weiße Pulver mit Wasser aus, bis das Abfließende nicht mehr Lackmus röthet. — Es ist ein weißes Pulver, von 4,933 spec. Gewicht, und röthet, noch so gut ausgesüßt, Lackmus, wiewohl es beim Glühen reines Wasser, ohne alle Salpetersäure oder Sauerstoffgas, entwickelt. BERZELIUS. — Das Hydrat trocknet bei 55° zu farblosen, durchscheinenden, zerreiblichen Stücken von muschligen Bruche aus.



Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, ist es weiß, undurchsichtig, seidenglänzend und hält dann noch einmal soviel Wasser. THOMSON (*Ann. Phil.* 10, 149).

	BERZELIUS.			THOMSON, bei 55° getrocknet.
$\text{eSnO}_2$	75	89,29	89	89,84
H <sub>2</sub> O	9	10,71	11	19,96
$\text{HO, aSnO}_2$	84	100,00	100	100,00

**β. Gewöhnliches Zinnsäurehydrat.** — 1. Man fällt salzsaures Zinnoxid durch nicht überschüssigen kohlensauren Kalk. Der gewaschene Niederschlag röthet Lackmus. FREMY (*N. J. Pharm.* 1, 343; auch *Pogg.* 55, 519). Bei der Fällung durch kohlensaures Kali fällt zinnsaures Kali nieder, welches unter diesen Umständen unlöslich wird. FREMY. — 2. Man fällt durch ein ätzendes Alkali und wäscht aus. Der gallertartige Niederschlag gleicht nach dem Trocknen Glasstücken, röthet feuchtes Lackmuspapier, und löst sich etwas in Wasser. BERZELIUS. — Das gewöhnliche Zinnsäurehydrat hält mehr Wasser, als das anomale, und geht sowohl beim Kochen unter Wasser, als bei längerem Trocknen im Vacuum über Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserverlust in das anomale über. GRAHAM (*Ann. Pharm.* 19, 146). Auch nach FREMY hält dieses Hydrat mehr Wasser, und wird bei starkem Trocknen zu anomaalem.

**h. Mit Säuren zu Zinnoxidsalzen.** Das natürliche Oxyd und das künstlich bereitete und geglähte sind gar nicht mit Säuren verbindbar. Durch Glühen mit überschüssigem ätzenden oder kohlensauren Kali oder Natron wird es in Säuren löslich.

**a. Anomale Zinnoxidsalze.** — Das anomale Zinnsäurehydrat löst sich nicht in Säuren, sondern nimmt einige, wie Schwefel- und Salz-Säure, in geringer Menge in sich auf. Die so mit Schwefelsäure erhaltene Verbindung tritt nach dem Abgießen der übrigen Säure an Wasser die aufgenommene Säure ab; die mit Salzsäure erhaltene löst sich in Wasser auf, wird aber durch Säuren wieder gefällt. BERZELIUS. *a. anomales salzsaures Zinnoxid.*

**β. Gewöhnliche Zinnoxidsalze.** — Man erhält sie 1. durch Aussetzen der Zinnoxidsalze an die Luft oder durch Versetzen derselben mit Chlor oder durch Erhitzen mit, nicht zuviel, Salpetersäure. Da 1 At. Zinnoxidul nur 1 At. Säure zur Bildung eines normalen Salzes braucht, dagegen 1 At. Zinnoxid 2 At. (1, 463), so hat man dem normalen Zinnoxidsalze noch eben so viel Säure zuzufügen, wie es bereits enthält, wenn man es durch Luft oder Salpetersäure in ein normales Oxydsalz überführen will; in Ermangelung hinreichender Säure fällt bei der Oxydation Zinnoxidhydrat oder ein basisches Salz nieder. — 2. Durch Auflösen des gewöhnlichen Zinnoxidhydrats in Säuren. — 3. Durch Behandeln irgend eines natürlichen oder künstlichen, mit Kali geglähten und dadurch löslich gemachten Zinnoxids mit Säuren (nur

dass hier zugleich ein Kalisalz entsteht). — Die Zinnoxysalze sind farblos oder gelblich; sie röthen, wenn sie in Wasser löslich sind, stark Lackmus und schmecken sauer, metallisch und styptisch. Sie verlieren beim Glühen leicht ihre Säure, wenn diese flüchtig ist. Vor dem Löthrobr verhalten sie sich wie die Oxydsalze. Beim Einkochen mit Salpetersäure setzen sie anomales Zinnoxidhydrat oder ein Salz desselben ab. Dasselbe erfolgt nach H. Rose beim Kochen der stark mit Wasser verdünnten Lösung. — Zink und Cadmium fällt aus ihnen dendritisches Zinn. Eisen fällt das Zinn bloß unter den bei den Zinnoxidsalzen angegebenen Umständen; Blei hört zu wirken auf, sobald es sich mit einer Schicht Zinn bedeckt hat. Fischer. — Hydrothion fällt aus ihnen, auch bei Säureüberschuss, gelbes gewässertes Zweifelschwefelzinn; beim Kochen sogleich, bei gewöhnlicher Temperatur und grösserer Verdünnung erst allmählig; auch Hydrothion-Ammoniak gibt diesen Niederschlag. Derselbe löst sich in Hydrothion-Ammoniak, Ammoniak, Kali und kohlensaurem Kali; aus den Lösungen in Kali und kohlensaurem Kali setzt sich nach einiger Zeit Zinnoxidhydrat ab. H. Rose. — Ammoniak fällt weisses voluminöses Hydrat, in sehr überschüssigem Ammoniak mit etwas Trübung löslich, die bei einigem Stehen verschwindet, worauf später ein starker Niederschlag erfolgt. Rose. Die Lösung des Niederschlags erfolgt leicht, wenn das Zinnsalz verdünnt, unvollständig, wenn es concentrirt ist. Gm. — Kali fällt weisses voluminöses Hydrat [Kali haltend?], in geringem Ueberschusse des Kali's leicht löslich. — Einfach-kohlensaures Kali fällt unter Aufbrausen Hydrat (nach Fremy zinnsaures Kali), sich im Ueberschuss des selben lösend, aber nach einigem Stehen wieder völlig ausscheidend. — Das durch anderthalb-kohlensaures Ammoniak und zweifach-kohlensaures Kali gefällte Hydrat löst sich nicht in deren Ueberschusse. H. Rose. — Kohlensaurer Baryt, Strontian, Kalk und Bittererde fallen schon in der Kälte die Zinnoxysalze, Demarçay; das hierdurch gefällte Hydrat ist frei von Alkali, Fremy. — Phosphorsaures Natron fällt weisses phosphorsaures Zinnoxid. — Galläpfelaufguss zeigt anfangs keine Wirkung, aber nach einiger Zeit erstarrt das Gemisch gallertartig. H. Rose. — Bernsteinsäures Ammoniak fällt die Oxydsalze vollständig. Gahn u. Berzelius. — Einfach-Cyaneisenkalium bewirkt erst nach einiger Zeit weisse Trübung, hierauf Erstarren zu einer steifen gelblichen, nicht in Salzsäure löslichen Gallerte, welche um so später entsteht, je verdünnter das Gemisch. H. Rose. — Beim Kochen des salzsauren Zinnoxids mit essigsaurem Natron oder ameisensaurem Kali entsteht ein Niederschlag, der sich beim Erkalten oder beim Auswaschen mit kaltem Wasser wieder löst. Liebig. — Phosphorwasserstoffgas fällt nicht das salzsaure Zinnoxid, färbt es aber gelb. H. Rose. Iodkalium, salzsaures Goldoxyd, Klee säure und Anderthalb-Cyaneisenkalium sind ohne fallende Wirkung. — Die nicht in Wasser löslichen Zinn-

oxydsalze lösen sich, wenn sie nicht gegläht wurden, in Salzsäure, nicht in wässrigem Salmiak.

c. Mit Salzbasen zu *zinnsauren Salzen*.

a. *Anomale zinnsaure Salze*. — Durch Auflösen des anomalen Hydrats in wässrigen Alkalien. Sie halten auf 1 At. Metalloxyd 3 At. Zinnsäure =  $\text{MO}, 3\text{SnO}^2$ , und halten wesentlich Wasser, vermöge dessen das Zinnoxid den Charakter einer Säure besitzt; daher scheidet sich dasselbe beim Erhitzen im entwässerten Zustande ab. Beim Glühen mit Alkali gehen die anomalen zinnsauren Salze in gewöhnliche über. FREMY. Säuren schlagen aus der Lösung des Hydrats in wässrigen ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien wieder anomales Hydrat nieder, welches sich daher nicht in ihrem Ueberschusse löst. BERZELIUS.

β. *Gewöhnlich zinnsaure Salze*. — 1. Durch Auflösen des gewöhnlichen Zinnsäurehydrats in wässrigen Alkalien. — 2. Durch Schmelzen der wasserfreien Säure oder eines ihrer 2 Hydrate mit ätzendem oder kohlen-saurem Alkali im Silber-tiegel. — 3. Das auf eine dieser Weisen erhaltene zinnsaure Kali liefert durch Fällung mit den Salzen der erdigen Alkalien, Erden und schweren Metalloxyde die zinnsauren Salze dieser Basen. BERZELIUS. Die gewöhnlich zinnsauren Salze halten meistens 1 At. Basis auf 1 Säure =  $\text{MO}, \text{SnO}^2$ . MÖBERG (*Berz. Jahresber.* 22, 142; auch *J. pr. Chem.* 28, 280), FREMY. Die zinnsauren fixen Alkalien zerfallen, wenn sie kein überschüssiges Alkali halten, beim Glühen in wasserfreie Zinnsäure und in eine Verbindung von wenig Zinnsäure mit sämmtlichem Alkali. Säuren, selbst Kohlensäure, scheiden aus ihnen gewöhnliches Zinnsäurehydrat ab. BERZELIUS.

Nach KASTNER (*Kastn. Arch.* 19, 499) gibt es ein Zinnwasserstoffgas.

Die Kohlensäure ist mit keinem Oxyde des Zinns vereinbar. BRANDMAN, PROUST.

#### Zinn und Boron.

*Boraxsaures Zinnoxidul*. — Borax gibt mit salzsaurem Zinnoxidul einen weissen Niederschlag, zu einer grauen Schlacke schmelzbar. WENZEL.

#### Zinn und Phosphor.

A. *Phosphor-Zinn*. — a. Man wirft Phosphor auf schmelzendes Zinn, oder man schmelzt gleiche Theile Zinn und Phosphorglas zusammen, wobei sich zugleich phosphorsaures Zinn-Oxyd oder -Oxydul erzeugt. PELLETIER, LANDGRESE (*Schw.* 55, 104). Auch kann man im Kohlentiegel dem iständigen Gebläsefeuer aussetzen; 6 Zinnfelle oder 8 Zinnoxid mit 1 Kohle, 10 Beinasche, 5 Quarzpulver und 5 Boraxsäure. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 33, 180). — Silberweiss (bleifarbig, BERTHIER). Lässt sich mit dem Messer schneiden, dehnt sich unter dem Hammer aus, theilt sich jedoch dabei in Blättchen. — Enthält 13 bis 14

**Proc. Phosphor**, welcher beim Erhitzen verbrennt. **PELLETIER**. — b. Bei der Zersetzung des Zweifachchlorzinn-Phosphorwasserstoffs durch Wasser reducirt das entweichende Phosphorwasserstoffgas das Zweifach- zu Einfach-Chlorzinn, und fällt zugleich Phosphorzinn als gelbes Pulver, welches lange suspendirt bleibt, und sich an der Luft leicht oxydirt. Bei abgehaltener Luft gewaschen und getrocknet, zeigt es vor dem Löthrohr Phosphorflamme; in Wasserstoffgas geglüht, verliert es seinen Phosphor, welcher 55,43 bis 56,88 Proc. beträgt, und wird zu metallischem Zinn. **H. ROSE** (*Pogg.* 24, 336).

**B. Phosphorigsaures Zinnoxidul**. — Man fällt salzsaures Zinnoxidul durch phosphorigsaures Ammoniak, und wäscht den weissen Niederschlag so lange, bis das Wasser nach dem Kochen mit Salpetersäure nicht mehr die Silberlösung trübt. Das Salz schwärzt sich beim Erhitzen in der Retorte unter Aufblähen, schmilzt ohne Erglimmen, entwickelt phosphorreiches Wasserstoffgas und gibt ein Sublimat von Phosphor. Es wird durch erwärmte Salpetersäure unter Gallertbildung leicht oxydirt, und liefert beim Abdampfen und Glühen 109,54 Proc. phosphorsaures Zinnoxid, worin 74,16 Oxyd und 35,38 Säure. Seine Lösung in Salzsäure wirkt auf viele Metalle kräftig reducirend. **H. ROSE** (*Pogg.* 9, 45).

			<b>H. ROSE.</b>
$2\text{SnO}$	134	67,54	66,24
$\text{PO}^3$	55,4	27,92	27,44
$\text{HO}$	9	4,54	6,32
$2\text{SnO}, \text{PO}^3 + \text{Aq}$	198,4	100,00	100,00

Wegen der Schwierigkeit, das Salz zu trocknen, gab seine Analyse zu viel Wasser. **H. ROSE**.

**C. Phosphorigsaures Zinnoxid**. — Die wässrige Lösung des Zweifachchlorzinns gibt mit phosphorigsaurem Ammoniak einen weissen Niederschlag, welcher zu einer glasigen spröden Masse anstrocknet. Diese entwickelt beim Erhitzen blofs Wasser, ohne alles Gas, weil sich das Zinnoxid in Oxydul verwandelt, daher zeigt sich der Rückstand in Salzsäure löslich. Hiernach scheint der Niederschlag  $2\text{SnO}^2, \text{PO}^3$  zu sein. **H. ROSE** (*Pogg.* 9, 47).

**D. Phosphorsaures Zinnoxidul**. — Halb-phosphorsaures Natron schlägt aus salzsaurem Zinnoxidul ein weisses, nicht in Wasser und wässrigem Salmiak, aber in Salzsäure lösliches, sich im Feuer verglasendes, Pulver nieder.

#### Zinn und Schwefel.

**A. Einfach-Schwefelzinn**. — **Zinnsulfuret**. — Stanniol in feinen Streifen entzündet sich im Schwefeldampf. **WINKELBLECH**. — Bildet sich unter Erglühen, wenn man Schwefel mit über den Schmelzpunkt erhitztem Zinn mengt. Da die so gebildete Masse noch freies Zinn hält, so muss sie ge-

pulvert und mit frischem Schwefel bei abgehaltener Luft erhitzt werden. — Dunkelbleigrau, von blättrigem Gefüge, krystallisirbar; von 4,8523 KARSTEN, 5,267 P. BOULLAY spec. Gew.; etwas zähe, nicht wohl zu pulvern, BERTHIER; viel strengflüssiger als Zinn. Auf galvanischem Wege erhielt BROUARD Schwefelzinn in metallglänzenden weißen Würfeln (I, 348 — 349).

J. DAVY, BERGMAN, BERZELIUS. PROUST. PELLETIER. VAUQUELIN						
Sn	59	78,67	78,6	80	85	85,9
S	16	21,33	21,4	20	15	14,1
SnS	75	100,00	100,0	100	100	100,0

Verwandelt in der Glühhitze das Wasserstoffgas nur langsam in Hydrothion. H. ROSE. Bei längerem Darüberleiten von Wasserstoffgas bleibt reines Zinn. ELSNER (J. pr. Chem. 17, 233). — Zersetzt sich mit Phosphorwasserstoffgas bei gelinder Wärme in Hydrothion, sublimirten Phosphor und zurückbleibendes Zinn. H. ROSE (Pogg. 24, 335). — Liefert beim Schmelzen mit Cyankalium Zinn und Schwefelcyankalium. LIEBIG. — Wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Chlorgas in flüssiges Zweifachchlorzinn und in eine krystallische Verbindung desselben mit Zweifach-Chlorschwefel zersetzt. H. ROSE.  $2\text{SnS} + 3\text{Cl}_2 = \text{SnCl}_2 + \text{SnCl}_4 + 2\text{SCl}_2$ . — 75 Th. (1 At.) Schwefelzinn, mit 53,2 Th. (1 At.) trockenem kohlensauren Natron im Kohlentiegel weiß geglüht, liefern 29,37 Th. ( $\frac{1}{2}$  At.) Zinn, und eine graue Schlacke, welche Schwefelzinn, Schwefelnatrium und kohlensaures Natron hält. Bei mehr kohlensaurem Natron werden höchstens  $\frac{3}{4}$  des Zinns reducirt. Kohlensaures Natron ohne Kohle zersetzt beim Glühen einen Theil des Schwefelzinns durch Oxydation des Metalls. BERTHIER (Ann. Chim. Phys. 43, 169). — Wässrige Salzsäure löst das Einfachschwefelzinn leicht unter Hydrothionentwicklung zu salzsaurem Zinnoxydul. Kalilauge ist ohne Wirkung. PROUST. — Das Schwefelzinn scheint mit Zinn nach allen Verhältnissen zusamenschmelzbar zu sein.

**Gewässertes Einfachschwefelzinn oder Hydrothion-Zinnoxydul.** — Der schwarzbraune Niedererschlag, welchen Hydrothion oder Hydrothionalkalien mit salzsaurem Zinnoxydul erzeugen, mit siedendem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen schwarz. — Verwandelt sich in der Hitze unter Entwicklung von Wasser und wenig Schwefel (?) in trocknes Einfachschwefelzinn. Verhält sich gegen Salzsäure wie das trockne Schwefelmetall. PROUST. Löst sich nicht in wässriger schwefliger Säure. BERTHIER.

**B. Anderthalb-Schwefelzinn, Zinnsesquisulfuret.** — Durch schwaches Glühen eines innigen Gemenges von 3 Th. Einfachschwefelzinn und 1 Th. Schwefel in einer Retorte. 100 Th. Einfachschwefelzinn behalten hierbei 10,5 Th. Schwefel zurück. — Graugelb, metallglänzend. — Verliert, bei abgehaltener Luft stärker geglüht,  $\frac{1}{3}$  seines Schwefels. — Gibt mit Kalilauge sich lösendes Zweifach-Schwefelzinnkalium nebst zinn-saurem Kali und zurückbleibendes Einfachschwefelzinn. Wird durch

concentrirte Salzsäure in Zweifachschwefelzinn verwandelt; während sich  $\frac{1}{4}$  [ $\frac{1}{2}$ ?] des Zinns als Oxydul löst. BRÆZLIUS.

BRÆZLIUS.			
2Sn	118	71,08	71
3S	48	28,92	29
<hr/>			
Sn <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	166	100,00	100

*Gewässerter Anderthalbschwefelzinn.* — Scheidet sich bei der Digestion einer gesättigten Lösung von Zweifach-Schwefelzinnsaltum mit Zweifachschwefelzinn als leberbraunes Pulver ab. Verwandelt sich bei der Digestion mit Kalilauge in schwarzes Einfachschwefelzinn. BRÆZLIUS.

*C. Zweifach-Schwefelzinn.* — Zinnsulfid, Musivgold, Aurum mosaicum s. musivum. — vgl. Woulfe (Crell chem. J. 1, 149); BULLION (Crell Ann. 1798, 1, 89); PELLETIER (Crell Ann. 1797, 1, 46); PROUST (N. Gehl. 1, 250).

*Bildung.* 1. Beim Erhitzen des Schwefels mit Einfachchlorzinn oder mit Einfachchlorzinn-Ammoniak, wobei die Hälfte des Zinns an den Schwefel tritt, und sich Zweifachchlorzinn, oder Zweifachchlorzinn-Salmiak verflüchtigt. Bei der Bereitung des Musivgoldes aus Zinn, Salmiak und Schwefel scheinen folgende 3 Vorgänge statt zu haben: Zuerst entsteht unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Ammoniak eine Verbindung von Einfachchlorzinn mit Salmiak:  $2\text{Sn} + 4(\text{NH}_3, \text{HCl}) = 2(\text{NH}_3, \text{HCl} + \text{SnCl}) + 2\text{H} + 2\text{NH}_3$ . Bei hierauf steigender Hitze entzinkt der Schwefel die Hälfte des Zinns, während sich eine Verbindung von Zweifachchlorzinn mit Salmiak neben freiem Salmiak verflüchtigt:  $2(\text{NH}_3, \text{HCl} + \text{SnCl}) + 3\text{S} = \text{SnS}_2 + (\text{NH}_3, \text{HCl} + \text{SnCl}_2) + \text{NH}_3, \text{HCl}$ . Wird Zinnamalgam angewandt, so sublimirt sich zugleich Zinnober. — 2. Beim Erhitzen des Zinn-Oxyduls (wobei nach PROUST Erglügen) oder -Oxyds mit Schwefel. — 3. Beim Erhitzen des Einfachschwefelzinns mit Zinnober, wobei das Quecksilber frei wird, PELLETIER (diese Bildungswaise läugnet PROUST); — oder mit Quecksilbersublimat, wobei sich zugleich Zweifachchlorzinn und Zinnober erzeugt, Woulfe; — oder mit Salmiak und Schwefel. — 4. Beim Erhitzen des gewässerten Einfachschwefelzinns.

*Darstellung.* a. Einfachchlorzinn und Schwefel, PROUST; — b. Gleiche Theile gesiebte Zinnfeile, Schwefel und Salmiak, PELLETIER (gibt ein minder schönes Präparat, als c, Woulfe); — c. 4 Th. Zinnfeile, 3 Schwefel, 2 Salmiak, Woulfe; — d. Ein gepulvertes Amalgam aus 3 Th. Zinn und 3 Quecksilber, mit  $1\frac{1}{2}$  Schwefel und 1 Salmiak, TRÉNARD; — e. Ein dergl. aus 12 Th. Zinn und 6 Quecksilber, mit 7 Schwefel und 6 Salmiak (wobei  $1\frac{1}{2}$  flüchtige Schwefelleber,  $1\frac{1}{2}$  sublimirte Substanz und 16 schönes, meist sublimirtes Musivgold erhalten werden), Woulfe; — f. Ein dergl. aus 12 Th. Zinn und 3 Quecksilber, mit 7 Schwefel und 3 Salmiak; — g. 3 Th. Zinn-oxydul und 1 Schwefel (liefert 2,4 Musivgold), PROUST; — h. 8 Th. Zinnoxid, 7 Schwefel und 4 Salmiak, Woulfe; — i. 10 Th. Einfachschwefelzinn, 5 Schwefel und 4 Salmiak, Woulfe; — k. 5 Th. Einfachschwefelzinn, 1 Einfachchlorzinn und 2 Schwefel, Woulfe; — l. 5 Th. Einfachschwefelzinn und 8 Quecksilberaublimat (fällt sehr schön aus), Woulfe;

— m. Gewässertes Zweifachschwefelzinn (durch Verpuffen des Zinns mit Salpeter; Auflösen des Zinnoxys in Salzsäure und Fällung mittelst Schwefelleberlösung erhalten, VAN MONS.

Man erhitzt eines dieser Gemenge oder Verbindungen in einer Retorte, oder in einem lose verschlossenen Kolben im Sandbade, oder in einem umgestülpten Passauer Tiegel, dessen eigentliche Oeffnung mit einem Ziegelstein verschlossen ist, und in dessen nach oben gekehrtem Boden sich ein, mit Aludeln bedecktes, Loch befindet, Woulfe, zuerst einige Stunden lang gelinder, dann stärker, jedoch nicht ganz bis zum Glühen. — Der grössere Theil des Musivgoldes befindet sich auf dem Boden des Gefässes, der geringere, aber reinere und schönere sublimirt.

*Eigenschaften.* Goldfarbene, durschscheinende, feine Schuppen, oder Geckige Blätter, sich fettig anführend. Spec. Gew. 4,425 P. BOULLAY, 4,600 KARSTEN.

		J. DAVY.		BERZELIUS.
Sn	59	64,84	63,6	65
SS	32	35,16	36,4	35
SnS <sub>2</sub>	91	100,00	100,0	100

*Zersetzungen.* 1. Durch Glühen in Einfachschwefelzinn und in Schwefel, wobei sich ein Theil des Zweifachschwefelzinns sehr schön sublimirt. Wirkte die Hitze nicht lange ein, so befindet sich zu unterst Einfachschwefelzinn, darüber eine dünne Lage Anderthalbschwefelzinn und oben unzersetztes Musivgold, BERZELIUS. Das von PROUST und früher auch von BERZELIUS bemerkte schwefelsaure Gas zeigt sich nur bei Zutritt von Luft. GAY-LUSSAC, BERZELIUS. — 2. Durch kochende Salpetersalzsäure in Schwefelsäure und Zinnoxid. Salzsäure und Salpetersäure für sich zeigen keine Einwirkung. — 3. In Chlorgas zerfließt es bei gewöhnlicher Temperatur zu einer braunen Flüssigkeit, und erstarrt dann zu gelben Krystallen von SnCl<sub>2</sub>, 2SnCl<sub>2</sub>. H. ROSE. — In erhitztem wässrigen Kali (auch in kohlen saurem, unter Austreibung der Kohlensäure), löst sich das Musivgold zu zinn saurem Kali und zu Zweifach-Schwefelzinnskali.  $3SnS_2 + 3KO = KO, SnO_2 + 2(KS, SnS_2)$ . — Die Zersetzung durch Bleiglätte u. bei Bleioxyd.

*Gewässertes Zweifachschwefelzinn oder Zweifach-Hydrothion-Zinnoxid.* — 1. Man fällt salzsaures Zinnoxid durch Hydrothion oder ein Hydrothion-Alkali. — 2. Man fällt wässriges Zweifach-Schwefelzinnskali durch Salzsäure. — Hellgelbe, lockere Flocken, zu dunkelgelben, harten Stücken von muschligem Bruche eintrocknend. — Wird bei gelindem Erhitzen, unter Entwicklung von Wasser, Schwefel und schwefliger Säure (?), zu Musivgold, PROUST; entwickelt das Wasser mit heftigem Verknistern erst bei einer Hitze, bei welcher auch  $\frac{1}{2}$  At. Schwefel entweicht, und lässt Anderthalb-, oder bei stärkerem Erhitzen Einfach-Schwefelzinn, BERZELIUS. Löst sich in kochender Salzsäure, unter Entwicklung von Hydrothiongas, wieder zu salzsaurem Zinnoxid auf. PROUST.

Das Zweifachschwefelzinn vereinigt sich mit basischeren Schwefelmetallen zu *Zweifach-Schwefelzinnsmetallen* oder *Sulfostannaten*. Man erhält sie: 1. Durch Auflösen des

trocknen oder gewässerten Zweifachschwefelzinns in wässrigen Hydrothionalkalien oder ätzenden Alkalien. Das gewässerte Schwefelzinn löst sich rascher als das trockne, bei welchem zur völligen Sättigung Siedhitze nöthig ist. Halten die Hydrothion-Alkalien 2 At. Hydrothion, so wird 1 At. desselben unter Aufbrausen ausgetrieben. Bei der Anwendung ätzender Alkalien mischt sich der Lösung zinnsaures Alkali bei. s. o. — 2. Durch Fällen eines schweren Metallsalzes mit wässrigem Zweifach-Schwefelkalium. — Diejenigen dieser Schwefelsalze, welche ein Alkalimetall halten, werden durch Glühen bei abgehaltener Luft nicht zersetzt.

**D. Tiefschwefelsaures Zinnoxidul.** — Die Tiefschwefelsäure fällt salzsaures Zinnoxidul weifs. FORDOS u. GÉLIS.

**E. Unterschweifigsures Zinnoxidul?** — Wässrige schweflige Säure erzeugt mit Zinn Einfachschwefelzinn, als schwarzes Pulver, und aufgelöstes unterschweifigsures Zinnoxidul, aus welchem Säuren schwefligsaures Gas entwickeln und Schwefel niederschlagen. FOURCROY u. VAUQUELIN. — Nach BERZELIUS, so wie nach FORDOS u. GÉLIS, erhält man auf diese Weise, neben Einfachschwefelzinn, nur sehr wenig unterschweifigsures, dagegen viel schwefligsaures Zinnoxidul, und das Zinn verhält sich hierbei ganz wie das Kadmium (III, 54—55).

**F. Schwefligsaures Zinnoxidul.** — Schwefligsaures Ammoniak fällt aus salzsaurem Zinnoxidul in der Kälte das meiste, beim Kochen alles Oxydul als weisses basisches Salz. Dieses tritt an kochendes Wasser allmählig alle Säure ab, und wird zu wasserfreiem blassgelben Zinnoxidul. BERTHIER (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 81).

**G. Schwefelsaures Zinnoxidul.** — a. *Basisch.* — Fällt beim Versetzen von b mit etwas Alkali nieder. A. BERTHOLLET.

b. *Einfach.* — 1. Durch Erhitzen von Einfachschwefelzinn mit Quecksilberoxyd erhält man das wasserfreie Salz, welches dunkle Glühhitze ohne Zersetzung erträgt. BERZELIUS. — 2. Man erhitzt Zinn in nur wenig verdünntem Vitriolöl. — 3. Man löst Zinnoxidulhydrat in Schwefelsäure. — 4. Schwefelsäure schlägt aus salzsaurem Zinnoxidul ein weisses Pulver nieder. — Die Flüssigkeit von (3) und die Auflösung der Salzmasse (1), (2) und des weissen Pulvers von (4) gibt beim Erkalten Nadeln. A. BERTHOLLET. Das Salz zerfällt beim Glühen für sich in schwefligsaures und Sauerstoffgas und in Zinnoxid, GAY-LUSSAC; in Wasserstoffgas gelüht, löst es Zinn mit wenig Schwefelzinn. ARFVEDSON (*Pogg.* 1, 74).

**H. Schwefelsaures Zinnoxid.** — a. *Gewöhnliches.* — 1. Man löst das gewöhnliche Zinnoxidhydrat in wässriger Schwefelsäure. — 2. Man erhitzt Zinn mit überschüssigem Vitriolöl, wobei sich schweflige Säure und Schwefel entwickelt und Oxydsalz bleibt. KRASKOWITZ (*Pogg.* 35, 518) erhitzt 1 Th. granuliertes Zinn mit 8 Th. Vitriolöl in einem geräumigen eisernen Kessel; zuerst erfolgt gelindes Aufbrausen mit weissem Schaum, dann plötzlich heftige Entwicklung von, mit Schwefeldämpfen gemengtem schweflig-



sauren Gas, so dass man, um das Uebersteigen zu verhüten, den Kessel ausen mit Wasser abkühlen muss. Nach beendigtem Aufwallen wird durch stärkeres Erhitzen das überschüssige Vitriolöl ausgetrieben, bis der Rückstand zerrieben und vom noch beigemengten metallischen Zinn befreit werden kann. — Die wässrige Lösung (1) gibt beim Kochen keinen Niederschlag. **BERZELIUS.**

b. *Anomales.* — Das durch Salpetersäure erzeugte Zinnoxyd ist weder in verdünnter, noch in concentrirter Schwefelsäure löslich, nimmt jedoch unter Aufquellen etwas Säure in sich, welche ihm durch Wasser wieder entzogen werden kann. **BERZELIUS.**

I. *Schwefelkohlenstoff-Einfachschwefelzinn und Schwefelkohlenstoff-Zweifachschwefelzinn.* — Wässriges Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium fällt Zinnoxysalsalze dunkelbraun und Zinnoxysalze braungelb. **BERZELIUS.**

#### Zinn und Selen.

A. *Selen-Zinn.* — a. Zinn vereinigt sich mit Selen beim Erhitzen unter Feuerentwicklung zu einer grauen, metallglänzenden Materie, welche, an der Luft erhitzt, ohne zu schmelzen, in verdampfendes Selen und zurückbleibendes Zinnoxys leicht zersetzt wird. — b. Durch Fällen des salzsauren Zinnoxys mittelst Hydroselens lässt sich *Zweifachselenzinn* darstellen. **BERZELIUS.**

B. *Selenigsäures Zinnoxys.* — Weisses Pulver, nicht in Wasser, aber in Salzsäure löslich, und darans durch Wasser fällbar, entwickelt in der Hitze erst Wasser, dann sämtliche Säure. **BERZELIUS.**

#### Zinn und Iod.

A. *Einfach-Iodzinn.* — 1. Beim Erwärmen von Zinnseile mit der doppelten Menge Iod bildet sich schnell, unter Geräusch und Feuerentwicklung, eine braunrothe durchscheinende Verbindung, welche ein schmutzig-pomeranzengelbes Pulver liefert, und sehr leichtflüssig (und nach H. DAVY in stärkerer Hitze verdampfbar) ist. **GAY-LUSSAC, RAMMELSBERG (Pogg. 48, 169).** — 2. Aus einem verdünnten Gemisch von salzsaurem Zinnoxysul und nur wenig überschüssigem Iodkalium setzen sich bald viele gelbrothe Krystallbündel ab; war das Gemisch warm, so schiefst das Iodzinn beim Erkalten in schönen gelbrothen Nadeln an. **BOULLAY (Ann. Chim. Phys. 34, 378).** Auch **GAY-LUSSAC** erhielt pomeranzengelbe seidenglänzende Krystalle, als er das Iodzinn (1) mit wenig Wasser behandelte, aus der, vom ausgeschiedenen Zinnoxysulhydrat abgegoßenen, Flüssigkeit, welche Zinnoxysul mit überschüssigem Hydriod hielt. Nach **GAY-LUSSAC** sind diese Krystalle saures Hydriod-Zinnoxysul, aber nach **BOULLAY's** Analyse sind sie Einfachiodzinn. — Lässt beim Erhitzen an der Luft neben Zinnoxys eine Substanz, welche mit Wasser in Zinnoxys und sich lösendes Hydriod zerfällt. **BOULLAY.** — (1) zersetzt sich leicht durch Wasser; besonders in der

Wärme, um so vollständiger, je mehr das Wasser beträgt, in niederfallendes Zinnoxidulhydrat und wässriges Hydriod, welches eine Spur Zinn hält. GAY-LUSSAC, RAMMELSBURG. (2) löst sich unzersetzt in Wasser, reichlicher in heissem; auch löst es sich in salzsaurem Zinnoxidul. Daher wird es aus diesem durch zu kleine Mengen von Iodkallium nicht gefällt. BOULLAY. — Das Iodzinn geht mit basischeren Iodmetallen Verbindungen ein. BOULLAY.

BOULLAY (2).			
Sn	59	31,89	33,01
J	126	69,11	67,99
SnJ	185	100,00	100,00

Beim Erhitzen von überschüssigem Zinn mit Iod und viel Wasser erhält man unter lebhafter Einwirkung und Oxydation des Zinns wässriges Hydriod, nur eine Spur Zinn haltend. GAY-LUSSAC.

Löst man in wässrigem Iodkalium noch halb so viel Iod, als es enthält, und fügt die Lösung zu salzsaurem Zinnoxidul, so liefert das farblose Gemisch keinen Niederschlag, setzt aber beim Abdampfen ein gelbes Pulver ab, etwas in Wasser löslich, vielleicht  $\text{Sn}^2\text{J}_3$ . BOULLAY.

B u. C. Iodsaures Zinnoxidul und iodsaures Zinnoxid. — Iodsäure und iodsaures Kali geben sowohl mit salzsaurem Zinnoxidul, als mit salzsaurem Zinnoxid einen weissen Niederschlag. PLEISCHL. — Tröpfelt man salzsaures Zinnoxidul in iodsaures Natron, so fällt weisses iodsaures Zinnoxidul nieder, welches aber in einigen Minuten, durch Freiwerden von Iod und Bildung von salzsaurem Zinnoxid gelb, dann braun, dann grau wird. Fügt man umgekehrt zu salzsaurem Zinnoxidul iodsaures Natron, so löst sich der sogleich entstehende weisse Niederschlag schnell wieder mit gelber Farbe auf, und bei mehr iodsaurem Natron scheidet sich Iod aus. RAMMELSBURG (Pogg. 44, 567).

#### Zinn und Brom.

A. Einfach-Bromzinn. — Durch Erhitzen von Zinn in Hydrobromgas, BALARD, oder mit Einfach-Bromquecksilber, LÖWIG. — Grauweiss, glänzend, beim Erhitzen zu einem gelblichen Oele schmelzend. — Entwickelt beim Erhitzen an der Luft oder mit Salpeter Zweifach-Bromzinn, während Zinnoxid bleibt.

Wässriges Einfach-Bromzinn oder Hydrobrom-Zinnoxidul. — 1. Durch Auflösen des Bromzinns in Wasser. — 2. Das Zinn löst sich unter Wasserstoffgasentwicklung sehr langsam in kaltem, schneller in kochendem wässrigem Hydrobrom. — Die farblose, Lackmus röthende Lösung wird beim Abdampfen gallertartig, ohne zu krystallisiren, und entwickelt bei weiterem Erhitzen Hydrobrom. LÖWIG.

B. Zweifach-Bromzinn. — 1. Das Zinn verbrennt in Berührung mit Brom zu Zweifachbromzinn. BALARD. — 2. Einfachbromzinn gibt mit Brom dieselbe Verbindung. LÖWIG. — Weiss, krystallisch, leicht schmelzbar und verdampfbar, an der Luft einen schwachen weissen Nebel ausstossend. Schmilzt unter erhitztem Vitriolöl ohne merkliche Zersetzung zu öligen

**Tropfen.** Entwickelt mit Salpetersäure in wenigen Augenblicken lebhaft Dämpfe von Brom. Löst sich in Wasser ohne merkliche Wärmeentwicklung. BALARD.

Wässriges Brom verwandelt Zinnoxidul unter Wärmeentwicklung in Einfach-Hydrobrom-Zinnoxid; auf Zinnoxid wirkt das Brom nicht ein. BALARD.

**C. Bromsaures Zinnoxidul.** — Bromsaures Kali gibt mit salzsaurem Zinnoxidul einen gelbweißen Niederschlag. SIMON (*Repert.* 65, 207).

**D. Bromsaures Zinnoxid.** — Wässrige Bromsäure löst von gewöhnlichem Zinnoxidhydrat auch nach Wochen nur wenig auf. Das davon getrennte Hydrat, über Vitriolöl getrocknet, wird durchscheinend glasartig, und verliert dann bei 180° 18 Procent. RAMMELSBURG (*Pogg.* 55, 87).

#### Zinn und Chlor.

**A. Einfach-Chlorzinn.** — *Zinnbutter.* — 1. Durch allmähiges Erhitzen des Zinns oder Zinnamalgams mit Kalomel oder mit höchstens 2 Th. Quecksilbersublimat, unter Verflüchtigung des Quecksilbers. — 2. Durch Erhitzen von Zinn in salzsaurem Gas, unter Freiwerden des Wasserstoffs. — 3. Durch Erhitzen des salzsauren Zinnoxiduls in verschlossenen Gefäßen, wo, bei allmähig bis zum Rothglühen gesteigerter Hitze und gewechselter Vorlage, nach dem Wasser, das Chlorzinn übergeht. CAPITAINE (*J. Pharm.* 25, 552) erhitzt käufliches Zinnsalz in einem (wegen des leichten Uebersteigens) geräumigen Tiegel gelinde; so lange es unter Aufschäumen Wasser nebst Salzsäure entwickelt, gießt die Masse, wenn sie ruhig fließt, in einen kleinen Tiegel aus, und destillirt sie, gröblich verkleinert, aus einer beschlagenen Glasretorte. Das zuerst übergehende Chlorzinn ist völlig rein; das zuletzt übergehende hält wenig Eisen, wovon es durch nochmalige Destillation befreit wird. — Durchscheinend, fast rein weiß (häufig grau), von Fettglanz und muschligem Bruche. Schmilzt bei 250° zu einer öligen Flüssigkeit, welche die Tiegel durchdringt und rissig macht; kocht nahe bei der Glühhitze, aber immer unter einiger Zersetzung. J. DAVY (*Schw.* 10, 321), CAPITAINE. Bleibt, nach dem Schmelzen abgekühlt, lange flüssig; wird dann syrupartig und erstarrt. MARX.

	J. DAVY.		
Sn	59	62,5	62,22
Cl	35,4	37,5	37,78
SnCl	94,4	100,0	100,00

Es entwickelt, bis zum starken Rothglühen erhitzt, Zweifachchlorzinn, dann Einfachchlorzinn, und lässt eine schwarze glänzende Masse, welche sich in wässriger Salzsäure unter Wasserstoffgasentwicklung zu salzsaurem Zinnoxidul auflöst. A. VOGEL (*Schw.* 21, 66). Bis zum Kochen erhitzt, geht es in Gesellschaft von Zweifachchlorzinn über, und lässt gelbes, erdiges Zinnoxidul-Einfachchlorzinn. CAPITAINE. — Es liefert, mit Schwefel erhitzt, Zweifachchlorzinn und Zweifachschwe-

**felzinn.** PROUST.  $2\text{SnCl} + 2\text{S} = \text{SnCl}_2 + \text{SnS}_2$ . — An der Luft, oder mit Salpeter, chloresurem Kali oder Quecksilberoxyd erhitzt, entwickelt es Zweifachchlorzinn, und lässt Zinnoxyd. — Bei gewöhnlicher Temperatur hält es sich an der Luft ziemlich gut, zerfällt in 3 Wochen ein wenig, löst sich aber noch völlig in Wasser. CAPITAINE.

**Gewässertes und wässriges Einfach-Chlorzinn oder krystallisirtes und wässriges einfach-salzsäures Zinnoxydul.** — **Zinnsatz.** — 1. Das Einfach-Chlorzinn löst sich klar in [luftfreiem?] Wasser. CAPITAINE. Gewöhnlich ist die Lösung getrübt, theils wohl wegen des Luftgehalts im Wasser, theils weil dem Chlorzinn schon Zinnoxydul-Chlorzinn beigemischt sein konnte. — 2. Das Zinn löst sich sehr langsam in kalter, schneller in erwärmter Salzsäure, unter Wasserstoffgasentwicklung. Im Großen dienen Kupfergefäße, welche, so lange ungelöstes Zinn vorhanden ist, nicht angegriffen werden. — 3. Indem man gekörntes Zinn abwechselnd mit Salzsäure übergießt, dann nach Ablassen derselben der Luft darbietet, wieder mit der Salzsäure übergießt u. s. w., oxydirt sich das Zinn unter Wärmeentwicklung auf Kosten der Luft und löst sich viel rascher. BERARD. — Die Lösung, abgedampft und erkältet, liefert große wasserhelle Säulen (und Oktaeder, DUMAS) von widrig metallischem Geschmacke. Sie sind nach BERZELIUS =  $\text{SnCl.HO}$ , Die Krystalle entwickeln beim Erhitzen Wasser und Salzsäure, welche etwas Zinn hält, und lassen Chlorzinn mit Zinnoxydul. Kaltes Vitriolöl entwickelt daraus nur wenig Salzsäure; erhitztes entwickelt die Salzsäure neben etwas Chlorzinn, schwefeliger Säure und Hydrothion (die sich zum Theil zu Schwefel niederschlagen), und bildet schwefelsaures Zinnoxyd. A. VOGEL.

Die Krystalle geben mit Wasser gewöhnlich eine trübe Lösung, welche durch etwas Salzsäure geklärt wird. [Theils wohl, weil die Krystalle sich an der Luft oxydirt hatten, theils, weil das Wasser Luft hält.] Die Trübung der Lösung nimmt durch Ueberschuss von Wasser zu, durch Ueberschuss von Zinnsalz ab. FISCHER. Die Lösung absorbiert den Sauerstoff der Luft, und trübt sich dabei unter Bildung von zweifach-salzsäurem Zinnoxyd und Fällung von Zinnoxydul-Chlorzinn, falls sie keine überschüssige Salzsäure hält. Wohl so:  $3(\text{SnO.HCl}) + \text{O} = \text{SnO}_2, 2\text{HCl} + \text{SnCl}_2, \text{SnO} + \text{HO}$ . Bei längerem Aussetzen an die Luft klärt sie sich wieder, um so langsamer, je concentrirter sie ist, unter gelber Färbung. FISCHER (Kastn. Arch. 13, 225), CAPITAINE. [Sollte es ein, mit gelber Farbe in Wasser lösliches einfach-salzsäures Zinnoxyd geben?] — Die mit Salzsäure versetzte Lösung des salzsäuren Zinnoxyduls trübt sich mit schwefeliger Säure gelb, besonders beim Erwärmen, und gibt unter Zerstörung des Geruchs nach schwefeliger Säure und Bildung von salzsäurem Zinnoxyd einen dunkelgelben Niederschlag von gewässertem Zweifach-Schwefelzinn. HERING (Ann. Pharm. 29,

90) Wohl so:  $6\text{SnO} + 2\text{SO}^2 = 3\text{SnO}_2 + \text{SnS}^2$ ; das gebildete Zinn-oxyd bleibt in dem Ueberschusse der Salzsäure gelöst. — Nach GIRARDIN (*Ann. Chim. Phys.* 61, 286) erfolgt, wenn der Salzsäure nur wenig schweflige Säure beigemischt ist, beim Auflösen von Zinnsalz darin zuerst gelbe Trübung, hierauf bei Wasserzusatz, unter Entwicklung eines schwachen Geruchs nach Hydrothion, ein gelbbrauner Niederschlag, welcher ein Gemenge von Schwefelzinn und Zinnoxyd ist. — **Niederschwefelsäure** fällt aus der erwärmten Zinnlösung **Schwefelzinn**. **Präsoz.** — Dieselbe reducirt, unter Umwandlung in **Zinnoxysalz**, unterchlorige Säure zu **Chlorgas**, BALARD; — **Salpetersäure** sogleich zu **Stickoxydgas** und dieses bei längerem Zusammenstellen damit zu **Stickoxydulgas**; — **Scheelsäure**, auch die an ein Alkali gebundene, zu **blauem Scheelsuboxyd**; — **Molybdänsäure** zu **blauem Oxyd**; — **Chromsäure** zu **Chromoxyd**; — **Mangansäure** zu **Manganoxydul**; — **Manganhyperoxydhydrat** beim Kochen zu **Manganoxydul**, unter Fällung von **Zinnsesquioxydul**, FUCHS; — **Arsensäure** zu **arseniger** und diese bei längerer Digestion zu **metallischem Arsen**, Woulfe (*Crell chem. J.* 1, 155); — **antimonige Säure** zu **Antimon**, Woulfe; — **einfach-salpetersaures Wismuthoxyd** zu **schwarzem Suboxyd**, A. Vogel; — **rothes und braunes Bleihyperoxyd** zu **Chlorblei**, A. Vogel; — **Eisenoxysalze** zu **Eisenoxydulsalzen** (unter Bildung von **salzsaurem Zinnsesquioxydul**; eben so **Eisenoxydhydrat** zu **salzsaurem Eisenoxydul** unter Fällung von **Zinnsesquioxydul**, Fuchs; vgl. III, 67); — **Kupferoxyd** und dessen Salze zu **Halbchlorkupfer**; — **Quecksilberoxyd**, **Halbchlorquecksilber**, **Einfachchlorquecksilber** und **Cyanquecksilber** zu **Quecksilber**, A. Vogel (*Kastn. Arch.* 23, 78); — **Silbersalze** zu **Silber**; — mit **Goldsalzen** gibt die Zinnlösung, je nach den Umständen, einen **braunen** oder **purpurnen Niederschlag**. — Aus der mit viel **Salzsäure** versetzten Lösung fällt **Kupfer** **metallisches Zinn**, als **grauschwarzes Pulver**, jedoch nur bei Zutritt von **Luft** oder beim **Sieden**. REINSCH (*J. pr. Chem.* 24, 248).

Das **Einfachchlorzinn** vereinigt sich mit den **Chloralkalimetallen**. — Es geht nach KUHLMANN mit **salpetriger**, **Untersalpeter-** und **Salpeter-Säure** Verbindungen ein. — Es löst sich leicht in **absolutem Weingeist**. CAPTAIN.

**B. Gewässertes Zinnoxydul-Chlorzinn, oder halbsalzsaures Zinnoxydul.** — Durch Fallen des **salzsauren Zinnoxyduls** mit einer unzureichenden Menge von **Kali**. — **Weißes Pulver**. PROUST. — In der **Rothglühhitze** liefert es **Wasser**, welches **Salzsäure** und **salzsaures Zinnoxydul** enthält, ein **Sublimat** von **Einfachchlorzinn**, und, als **Rückstand**, **Zinnoxydul**. Es **braust** mit **concentrirter Salpetersäure** **stark** auf; mit **Vitriöl** entwickelt es **salzsaures Gas**; in **Salzsäure**, **Essigsäure** und **verdünnter Salpeter-** und **Schwefel-Säure** löst es sich ohne **Aufbrausen** zu einem **Oxydulsalze** auf. J. DAVY (*Schw.* 10, 325).

			Oder:			J. DAVY.
SnCl	94,4	50,11	2SnO	134	71,13	70,4
SnO	67	35,56	HCl	36,4	19,32	
3HO	27	14,38	2HO	18	9,55	
SnCl, SnO + 3Aq		188,4	100,00	188,4		100,00

C. *Wässriges Anderthalb-Chlorzinn* oder *salzsaures Zinnesquioxid*. — Das Zinnesquioxidhydrat löst sich leicht in Salzsäure. FUCHS. Es löst sich schwierig in kalter verdünnter Salzsäure, und concentrirte wird nur bei gelinder längerer Digestion in verschlossenen Gefäßen, um die Oxydation zu verhüten, damit gesättigt. BERZELIUS. Die Lösung schmeckt rein zusammenziehend, gibt mit Hydrothion einen heller braunen Niederschlag, als das Oxydulsalz, und mit Goldlösung einen besonders schönen Purpur. FUCHS.

D. *Zweifach-Chlorzinn*. — LIBAV's rauchender Geist, *Spiritus fumans LIBAVII*. — *Bildung*. 1. Stanniol entzündet sich im Chlorgas nach einiger Zeit, und verbrennt unter rothem Funkensprühen zu Zweifachchlorzinn. — 2. Auch das Einfachchlorzinn verbrennt bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorgas. — 3. Das Zinn, mit Einfachchlorquecksilber erhitzt, verflüchtigt sich als Zweifachchlorzinn. — 4. Einfachschwefelzinn geht beim Erhitzen mit Schwefel oder mit Sauerstoffhaltenden Körpern in Zweifachschwefelzinn über. — *Darstellung*. 1. Man leitet trocknes Chlorgas langsam durch die, Stanniol oder schmelzendes Zinn haltende, Retorte u. App. 52 Das Chlorzion destillirt in die kalt gehaltene Vorlage e über. — 2. 1 Th. Zinn wird mit 5 Einfachchlorquecksilber destillirt. Oder Zinnamalgam oder Einfachchlorzinn mit Einfachchlorquecksilber. — 3. Concentrirtes salzsaures Zinnoxid wird mit rauchendem Vitriolöl destillirt. J. DAVY. — 4. Man destillirt Kochsalz mit schwefelsaurem Zinnoxid.  $2\text{NaCl} + \text{SnO}_2, 2\text{SO}_3 = 2(\text{NaO}, \text{SO}_3) + \text{SnCl}_2$ . Das nach 2 (III, 77) bereitete schwefelsaure Zinnoxid wird noch warm im erhitzten Mörser gepulvert, gesiebt, mit gleichviel Kochsalz innig gemengt, und in einer eisernen (oder gläsernen, in welcher aber nicht leicht eine vollständige Zersetzung möglich ist) Retorte mit gläserner Vorlage allmählig immer stärker erhitzt, so lange etwas übergeht. Das, neben salzsaurem Gas, übergegangene Zweifachchlorzinn hält Chloreisen und Krystalle von gewässertem krystallisirten Zweifachchlorzinn. Um es von Eisen und Wasser zu befreien, rectificirt man es mit der 2- bis 4-fachen Menge Vitriolöl in einer Glasretorte. V. KRASKOWITZ (Pogg. 35, 518).

*Eigenschaften*. Farblose dünne Flüssigkeit, noch nicht bei  $-29^\circ$  gefrierend, welche bei 0,767 Meter Luftdruck bei  $120^\circ$  siedet, und einen Dampf von 9,1997 spec. Gew. liefert, DUMAS (Ann. Chim. Phys. 33, 385), und welche bei gewöhnlicher Temperatur einen weißen Nebel verbreitet.

BERZELIUS. J. DAVY.					Mfs. Sp. Gw.
Sn	59	45,45	54,43	42,1	Zinndampf? 1 4,0905
2Cl	70,8	54,55	45,57	57,9	Chlorgas 2 4,9086
SnCl <sub>2</sub>	129,8	100,00	100,00	100,0	SnCl <sub>2</sub> Dampf 1 8,9991

Wird durch Hydrothiongas erst beim Erwärmen in salzsaures Gas und Zweifachschwefelzinn zersetzt. H. ROSE (Pogg. 24, 339).  $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{SnS}_2 + 2\text{HCl}$ . — Entwickelt, mit Salpetersäure erhitzt, Chlor und Stickoxydgas, und lässt

Zinnoxid fallen. GAY-LUSSAC. Tritt an Quecksilber langsam Chlor ab, so dass Kalomel und Einfachchlorzinn entsteht. DUMAS. — Zersetzt sich mit Weingeist unter Naphthabildung und Absatz von Zinnoxidul-Einfachchlorzinn. Erhitzt sich stark mit Terpenthinöl, bisweilen unter Entflammung desselben, und setzt Zinnoxid ab. J. DAVY. Wird nicht durch ölbildendes Gas zersetzt. WÖHLER.

**Gewässertes Zweifachchlorzinn oder krystallisirtes salzsaures Zinnoxid.** — 22 Th. Zweifachchlorzinn erstarren mit 7 Th. Wasser zu einer farblosen, in der Wärme schmelzbaren Krystallmasse. ADER.

**Wässriges Zweifachchlorzinn oder wässriges salzsaures Zinnoxid.** — a. **Gewöhnliches.** — *Composition der Färber.* — 1. Man löst Zweifachchlorzinn in Wasser. — 2. Man sättigt wässriges salzsaures Zinnoxidul mit Chlorgas. — 3. Man versetzt dasselbe mit eben so viel Salzsäure, wie es enthält, und setzt es längere Zeit der Luft aus, oder erwärmt es mit nicht überschüssiger Salpetersäure. — 4. Man löst Zinn in Salpetersalzsäure, die nicht zu viel Salpetersäure hält. — Auch dient Salpetersäure mit Salmiak oder Kochsalz, oder Salzsäure mit Salpeter. — Die unter Mitwirkung von Salpetersäure erhaltene Lösung hält immer noch Salpetersäure und setzt daher beim Kochen anomales Zinnoxidhydrat ab, BOILEY (*Ann. Pharm.* 39, 108); nach H. ROSE erfolgt dieses erst, wenn die Lösung ziemlich stark concentrirt ist. — Auch kann man gewöhnliches Zinnoxidhydrat in Salzsäure lösen. Das anomale Zinnoxidhydrat, mit Salzsäure destillirt, verwandelt sich einem Theile nach in gewöhnliches salzsaures Zinnoxid, welches übergeht, während der andere als anomales salzsaures Zinnoxid in Gestalt einer gelben, in Wasser theils löslichen, theils aufschwellenden Masse zurückbleibt. BERZELIUS. — Farblose Flüssigkeit; durch Kochen nicht zersetzbar; liefert, abgedampft und erkältet, Krystalle.

b. **Anomales.** — Das durch Salpetersäure erzeugte Zinnoxidhydrat löst sich nicht in selbst kochender concentrirter Salzsäure, färbt sich aber gelblich durch Aufnahme von Salzsäure, und zeigt sich durch deren Vermittlung, nach Abgießen der überschüssigen Säure und Austrocknen auf Fließpapier als eine weiche gelbe Masse, in Wasser völlig löslich, jedoch so, dass die Auflösung selbst bei großer Verdünnung in der Siedhitze gerinnt, wenn sie concentrirter ist, wie Eiweiß, und auch beim Vermischen mit concentrirter Salzsäure einen Niederschlag gibt, der sich nach dem Abgießen derselben wieder in Wasser löst. Bei der Destillation dieser Verbindung geht zuerst wässrige Salzsäure, dann salzsaures Gas, nebst etwas Doppelchlorzinn über, und es bleibt trocknes Zinnoxid. BERZELIUS. — Ammoniak und Kali gibt mit der wässrigen Lösung einen weissen, wenig in überschüssigen Alkalien löslichen Niederschlag. H. ROSE.

E u. F. Das Zweifachchlorzinn löst Phosphor und Schwefel zu öartigen Flüssigkeiten auf.

G. **Zweifachchlorzinn - Phosphorwasserstoff.** — Das Zweifachchlorzinn verschluckt das leicht oder schwer ent-

zündliche Phosphorwasserstoffgas ohne alle Zersetzung, färbt sich gelb, und verwandelt sich dann in einen gelben festen Körper, der an der Luft raucht und begierig Feuchtigkeit anzieht. — Er entwickelt, bei abgehaltener Luft erhitzt, salzsaures Gas und sich sublimirenden Phosphor, und lässt Einfachchlorzinn.  $\text{PH}_3, 3\text{SnCl}_2 = 3\text{SnCl} + 3\text{HCl} + \text{P}$ . — Ammoniakgas färbt die Verbindung schon in der Kälte schwarz, und scheint, neben vielen andern Producten, auch Chlorzinn-Ammoniak zu bilden. — Wasser entwickelt daraus unter Aufbrausen schwerentzündliches Phosphorwasserstoffgas, und bildet, unter Fällung von Dreifach-Phosphorzinn (III, 73), salzsaures Zinnoxidul und salzsaures Zinnoxid. Auch wässriges Kali, kohlen-saures Ammoniak oder Kalt und Salzsäure entwickeln schwerentzündliches Phosphorwasserstoffgas, wässriges Ammoniak dagegen leichtentzündliches. H. ROSE (Pogg. 24, 159).

			H. ROSE.
$\text{PH}_3$	34,4	8,12	8,64
$3\text{SnCl}_2$	389,4	91,88	91,36
$\text{PH}_3, 3\text{SnCl}_2$	423,8	100,00	100,00

H. Das Zweifachchlorzinn lässt sich mit Dreifachchlorphosphor mischen.

I. *Zweifachchlorzinn-Zweifachschwefelzinn.* —  $\text{SnS}_2, 2\text{SnCl}_2$ . — Das Zweifachchlorzinu verschluckt, unter Bildung von salzsaurem Gas, reichlich Hydrothiongas.  $3\text{SnCl}_2 + 3\text{HS} = 3\text{SnS}_2, 2\text{SnCl}_2 + 3\text{HCl}$ . Die durch völlige Sättigung mit Hydrothiongas erhaltene Flüssigkeit ist klar, gelblich oder röthlich und schwerer als Wasser. Beim Erhitzen lässt sie Zweifachschwefelzinn, während Zweifachchlorzinn verdampft. Wasser nimmt aus der Flüssigkeit letzteres auf und fällt 25,07 Proc. Zweifachschwefelzinn. DUMAS (J. Chim. med. 8, 748; auch Schw. 66, 409).

K. *Zweifachchlorschwefel-Zweifachchlorzinn.* — Entsteht beim Einwirken des Chlorgases auf Zweifachschwefelzinn bei gewöhnlicher Temperatur.  $\text{SnS}_2 + 6\text{Cl} = \text{SnCl}_2 + 2\text{SCl}_2$ . Man bläst in ein Glasrohr eine Kugel, welche mit Musivgold gefüllt wird, und eine cylindrische Erweiterung, deren ausgezogenes Ende in eine Chlorcalciumröhre geht, um die Feuchtigkeit der Luft abzuhalten. Hat das in die Kugel geleitete trockne Chlorgas das Musivgold zersetzt, so lässt man durch gelindes Erhitzen der Kugel die Verbindung sich in die längliche Erweiterung sublimiren, leitet noch Luft darüber, um das überschüssige Chlor auszutreiben, und schmelzt den Cylinder an beiden Enden zu. Auch Einfachschwefelzinn liefert diese Verbindung, jedoch neben freiem Zweifachchlorzinn (III, 74).

Große gelbe Krystalle, in der Wärme schmelzbar und unzersetzt sublimirbar, an der Luft stärker rauchend, als Zweifachchlorzinn. — Die Krystalle lösen sich in verdünnter Salpetersäure allmählig vollständig unter Entwicklung salpetriger Dämpfe; die Lösung hält Zinnoxid und allen Schwefel in Gestalt von Schwefelsäure. Mit rauchender Salpetersäure geben sie eine weiße dicke Masse, die sich völlig in Wasser löst. — Sie geben mit Wasser eine durch ausgedehnten



**Schwefel milchige Lösung, nicht nach schwefliger Säure riechend.** Dieselbe setzt beim Kochen Zinnoxid ab, in Salzsäure löslich; sie gibt mit Hydrothion gewässertes Zweifachschwefelzinn, und nach dem Filtriren mit salzsaurem Baryt schwefelsauren Baryt; sie gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen käsigen Niederschlag, welcher neben Chlorsilber unterschweifligsaures Silberoxyd hält, und sich daher schwärzt. Hiernach hält die wässrige Lösung Zweifachchlorzinn, Schwefelsäure, unterschweiflige Säure und Salzsäure. [Aber woher die Fällung des Zinnoxids beim Kochen?] — Wässriges Ammoniak scheidet aus den Krystallen Schwefel und einen Theil des Zinnoxids ab, während es viel Zinnoxid nebst unterschweifliger, Schwefel- und Salz-Säure aufnimmt. — Die Krystalle absorbiren trocknes Ammoniakgas unter starker Wärmeentwicklung und verwandeln sich in eine gelbbraune Masse, bei deren Auflösung in Wasser alles Zinnoxid nebst Schwefel in weissen Flocken zurückbleibt; das neutrale Filtrat wird nach einiger Zeit lackmusröthend, und hält unterschweiflig-, schwefel- und salz-saures Ammoniak. H. ROSE (Pogg. 42, 517).

			H. ROSE.
Sn	59	19,44	19,83
2S	32	10,55	11,38
6Cl	212,4	70,01	68,19
$\text{SnCl}_2, 2\text{SnCl}_2$	308,4	100,00	98,89

Auch mit Halbchlorschwefel lässt sich das Zweifachchlorzinn mischen, und gibt damit in der Kälte Krystalle. H. ROSE (Pogg. 16, 67).

**L. Schwefelsaures Zweifachchlorzinn.** — Zweifachchlorzinn absorbirt reichlich und ohne Entwicklung schwefliger Säure die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure, und erstarrt, völlig damit gesättigt, zu einer wasserhellen Masse. Sie löst sich in wenig Wasser klar, in mehr mit milchiger Trübung.

Destillirt man diese Masse, so geht a ein farbloser Syrup über, zu einer wasserhellen spröden Masse erhärtend; es sublimirt sich b ein weisses Mehl in den Retortenhals, und es bleibt c ein ungeschmolzener Rückstand in der Retorte.

a. Die spröde Masse gibt mit Wasser eine sehr trübe Lösung, Zinnoxid, Salzsäure und Schwefelsäure haltend, unter Abcheidung weisser Flocken, mit schweren Oeltropfen gemengt; diese lösen sich nur langsam im Wasser, wie schwefelsaurer Dreifachchlorschwefel; die übrig bleibenden Flocken lösen sich leicht in Salz-, Schwefel- oder Salpeter-Säure.

$$a = 6(\text{SnCl}_2, \text{SnO}_2) + 5(\text{SnCl}_3, 5\text{SO}_3).$$

			Oder:			H. ROSE.
6SnCl <sub>2</sub>	778,8	27,43	12Sn	708	24,93	25,27
6SnO <sub>2</sub>	450	15,85	30S	480	16,90	17,18
5SnCl <sub>3</sub>	611	21,51	27Cl	955,8	33,66	33,96
25SO <sub>3</sub>	1000	35,21	87O	696	24,51	
2839,8	100,00			2839,8	100,00	

Bisweilen hält die Verbindung weniger ( $\text{SnCl}_2, \text{SnO}_2$ ), und löst sich dann mit geringer oder ohne Trübung in Wasser.

b. Das sublimirte Mehl ist ärmer an fünf-fach-schwefelsaurem Chlorschwefel, als a, und zeigt daher in Wasser keine oder wenige Oeltropfen.

c. Der Rückstand in der Retorte hält nach hinreichendem Erhitzen bloß Zinnoxid mit Schwefelsäure. Das viele Zinnoxid rührt von der

gleichzeitigen Bildung des Dreifachchloroschwefels aus dem Schwefel der Schwefelsäure her. H. ROSE (Pogg. 44, 320).

#### Zinn und Fluor.

**A. Gewässertes Einfachfluorzinn oder flusssaures Zinnoxidul.** — Die wässrige Flusssäure wirkt, selbst erwärmt, nicht merklich auf das Zinn. Die Lösung des Oxyduls in wässriger Flusssäure, bei abgehaltener Luft abgedampft, schießt in kleinen, weissen, sehr glänzenden Krystallen an, welche sehr sauer schmecken und sich leicht in Wasser auflösen. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Es sind süß-, dann herb-schmeckende, undurchsichtige Säulen, die sich an der Luft durch Oxydation leicht in  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  verwandeln. BERZELIUS (Pogg. 1, 34). Nach UNVERDORPEN (N. Tr. 9, 1, 36) fällt flusssaures Ammoniak das salzsaure Zinnoxidul in glimmernden, metallglänzenden Blättchen, in verdünntem Kali löslich. [Ammoniak-haltend?]

**B. Wässriges Zweifachfluorzinn oder flusssaures Zinnoxid.** — Die wässrige Flusssäure bildet mit Zinnoxid eine Auflösung, welche durch Abdampfen, unter Verlust von Flusssäure, zu einem unauflöslichen (basischen?) Salze wird. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Die Auflösung gerinnt in der Siedhitze gleich Eiweiss. BERZELIUS.

#### Zinn und Stickstoff.

**A. Salpetersaures Zinnoxidul.** — 1. Sehr verdünnte Salpetersäure löst in der Kälte das Zinn als Oxydul auf, und zwar nicht unter Salpetergasentwicklung, sondern unter Bildung von Ammoniak. PROUST. — 2. Durch Auflösen des Oxydulhydrats in verdünnter Salpetersäure erhält man ein nicht mit salpetersaurem Ammoniak gemischtes Salz. BERZELIUS. — 3. Man fällt salzsaures Zinnoxidul durch salpetersaures Bleioxyd, und filtrirt vom Chlorblei ab. Die Lösung hält sich besser, wenn ihr überschüssiges salpetersaures Bleioxyd beigemischt bleibt. FISCHER (Schw. 56, 360). — Gelbe Auflösung, welche bei längerem Stehen etwas Oxydul (nach BERZELIUS gallertartiges Oxydhydrat) fallen lässt, beim Erhitzen mit frischer Salpetersäure aber alles Zinn als Oxyd [als anomales Hydrat] absetzt. PROUST.

**B. Salpetersaures Zinnoxid.** — Das gewöhnliche Zinnoxidhydrat löst sich reichlich in Salpetersäure, und neutralisirt sie vollständig. Die Auflösung schmeckt herb; war stärkere Säure angewandt, so schießt aus ihr ein Theil des Salzes in seidenglänzenden Schuppen an. — Sie lässt bei  $50^\circ$  fast alles Oxyd als ein Hydrat in gallertartigen Klumpen fallen, welches zu einer wasserhellen Masse eintrocknet, und sich wie gewöhnliches Zinnoxidhydrat verhält, nur dass es, um sich wieder reichlich in Salpetersäure zu lösen, zuvor mit Ammoniak behandelt werden muss. Hält die Auflösung salpetersaures Ammoniak, so zersetzt sie sich nicht bei gewöhn-

Näher Temperatur; hält sie dieses nicht, so lässt sie dann, besonders bei großer Verdünnung, Oxyd fallen, welches bei Zusatz von salpetersaurem Ammoniak wieder verschwindet. **BERZELIUS.**

Das anomale Zinnoxidhydrat ist in Salpetersäure ganz unlöslich, selbst wenn es zuvor mit Ammoniak digerirt wird. **BERZELIUS.**

**C. Stickoxyd-Zweifachchlorzinn.** — Krystallisch, leicht zu destilliren, durch Wasser zersetzbar. **KUHLMANN.**

Das Zinnoxidhydrat ist in wässrigem Ammoniak fast ganz unlöslich. **BERZELIUS (Pogg. 28, 444).** — In viel kochendem kohlensauren Ammoniak löst es sich fast völlig. **WITTSTEIN (Repert. 63, 334).**

**D. Zinnsaures Ammoniak.** — 1. Das gewöhnliche Zinnsäurehydrat löst sich in wässrigem Ammoniak. Die gesättigte Lösung, in der lufthaltenden Glocke über Vitriolöl verdunstet, lässt eine gelbliche Gallerte, neben Wasser,  $\text{NH}_4\text{O}$ ,  $2\text{SnO}_2$  haltend. **MOBERG.** — 2. Wässriges zinnsaures Kali schlägt aus Salmiak zinnsaures Ammoniak nieder. Der gallertartige Niederschlag löst sich in reinem Wasser, wird aber durch Ammoniak wieder gefällt. Die wässrige Lösung wird beim freiwilligen Verdunsten dickflüssig, bleibt aber klar. **BERZELIUS.** — Anomales Zinnoxidhydrat löst sich nicht in Ammoniak.

**E. Zweifachschwefelzinn-Hydrothionammoniak oder Zweifach-Schwefelzinnammonium.** — Durch Auflösen des Zinnoxidhydrats in wässrigem Zweifach-Hydrothionammoniak. Es entsteht hierbei kein zinnsaures Ammoniak. **BERZELIUS.**

**F. Einfachiodzinn-Ammoniak.** — 100 Th. Einfachiodzinn verschlucken unter Wärmeentwicklung und weißer Färbung 20,9 Th. Ammoniak. **RAMMELSBERG (Pogg. 48, 169).**

	<b>RAMMELSBERG.</b>		
$2\text{NH}_3$	34	15,52	17,29
$\text{SnJ}$	185	84,48	82,71
$2\text{NH}_3, \text{SnJ}$	219	100,00	100,00

**G. Einfachiodzinn-Hydriodammoniak oder Einfach-Iodzinnammonium.** — Man fällt ziemlich concentrirtes salzsaures Zinnoxidul durch Hydriodammoniak. — Grünlichgelbe Nadeln, durch Wasser unter Abscheidung rothen Iodzinns zersetzbar. **P. BOULLAY.**

	<b>Getrocknet.</b>	<b>BOULLAY.</b>	
$\text{NH}_3, \text{HJ}$	144	28,01	29,02
$2\text{SnJ}$	370	71,99	70,98
$\text{NH}_4\text{J}, 2\text{SnJ}$	514	100,00	100,00

**H. Einfachchlorzinn-Ammoniak.** — 2 At. Einfachchlorzinn absorbiren, erst beim Erhitzen, 1 At. Ammoniakgas. **PERSOZ.**

**I. Zweifachchlorzinn-Ammoniak.** — **LIBAV's** rauchender Geist verschluckt das Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung. **H. DAVY.** Man muss die sich bildende feste Masse fleißig zerreiben, und wieder dem Ammoniakgas darbieten, wenn sie völlig damit gesättigt werden soll. **H. ROSE.**

Die weisse Masse lässt sich (auch in Wasserstoffgas, H. ROSE) unzersetzt sublimiren, und verflüchtigt sich beim Erhitzen an der Luft in weissen stechenden Nebeln. H. DAVY. Sie röthet, in Wasser gelöst, stark Lackmus. GROUVELLE. Nach der Sublimation ist sie krystallisch und etwas gelbweiss. — Sie wird beim Erhitzen mit Natrium unter lebhaftem violetten Feuer in Zinnkörner, Chlornatrium und Ammoniakgas zersetzt. Sie löst sich völlig in kaltem Wasser. GROUVELLE, H. ROSE. (Nur die nicht sublimirte mit Trübung.) Die Lösung, im Vacuum über Vitriolöl verdunstet, lässt die unzersetzte Verbindung als ein Haufwerk von Krystallen, ohne Zersetzung sublimirbar. Wird aber die kalte Lösung (welche sich mit Ammoniak nicht trübt) erhitzt, oder einige Tage hingestellt, so setzt sie eine Gallerte ab. Auch Schwefelsäure gibt einen gallertartigen Niederschlag, in mehr Wasser löslich. Dasselbe Verhalten zeigt wässriges salzsaures Zinnoxid, zu dem wenig Ammoniak gefügt ist. — Die Verbindung wird in Phosphorwasserstoffgas in der Kälte nicht verändert; beim Erwärmen wird sie unter Ammoniakentwicklung oberflächlich geröthet, vielleicht durch Bildung von etwas Zweifachchlorzinn-Phosphorwasserstoff. H. ROSE (Pogg. 24, 168).

		H. R o s e.		P e r s o z.	G R O U - V E I L L E.
		sublimirt	nicht sublimirt		
NH <sup>3</sup>	17	11,58	10,92	13,27	20,45
SnCl <sup>2</sup>	129,8	88,42	89,08	86,73	79,55
NH <sup>3</sup> , SnCl <sup>2</sup>	146,8	100,00	100,00	100,00	100,00

Die nicht sublimirte Verbindung gibt mehr Ammoniak, weil ihr freies anhängt. H. ROSE. Nach GROUVELLE und PERSOZ (Ann. Chim. Phys. 44, 322) ist die Verbindung = 2NH<sup>3</sup>, SnCl<sup>2</sup>.

K. Einfachchlorzinn-Salmiak oder Einfach-Chlorzinn-ammonium. — Bleibt beim Erhitzen von Zinnseile mit Salmiak, wobei sich Wasserstoffgas und Ammoniakgas entwickelt, und lässt sich in höherer Temperatur sublimiren. PROUST (N. G. M. 1, 249), BERZELIUS. Regelmässige Oktaeder, luftbeständig, Lackmus röthend, deren Lösung in Wasser sich beim Kochen trübt. APJOHN.

	APJOHN.		
	NH <sup>4</sup> Cl	SnCl	HO
	53,4	34,06	34,1
	94,4	60,20	60,3
	9	5,74	5,6
NH <sup>4</sup> Cl, SnCl + Aq	156,8	100,00	100,0

L. Zweifachchlorzinn-Salmiak oder Zweifach-Chlorzinnammonium. — Pinksatz. — 1. Fällt beim Vermischen concentrirter, Lösungen von salzsaurem Zinnoxid und Salmiak als weisses Pulver nieder; wird beim langsamen Verdunsten eines verdünnten Gemisches der beiden Lösungen in luftbeständigen kleinen regelmässigen Oktaedern und Cubooktaedern erhalten. BOLLEY (Ann. Pharm. 39, 100). Auch kann man die Lösung von 40 Th. Zinn in Salpetersalzsäure mit 35 Th. Salmiak bei 100° zur Trockne abdampfen, und den, 120 Th. betragenden, völlig getrockneten Rückstand in Wasser lösen und daraus krystallisiren lassen. WITT-

STEIN (*Repert.* 64, 7). — 2. Sublimirt sich in durchsichtigen Oктаedern bei der Darstellung des Musivgoldes mit Zinn, Salmiak und Schwefel, und lässt sich durch Lösen, Filtriren und Krystallisiren reinigen. Gm. — Die Krystalle knistern beim Erhitzen, entwickeln Zweifachchlorzinn und sublimiren sich dann in weissen Blättchen. WITTSTEIN. — Löst sich in 3 Th. Wasser von 14,5°; die concentrirte Lösung zersetzt sich nicht beim Kochen; die verdünnte lässt dabei alles Zinn-oxyd als Hydrat in weissen Flocken fallen. BOLLEY.

			BOLLEY.
NH <sup>4</sup>	18	9,82	9,9
Cl	35,4	19,33	19,2
SnCl <sub>2</sub>	129,8	70,85	70,9
NH <sup>4</sup> Cl, SnCl <sub>2</sub>	183,2	100,00	100,0

M. *Salzsaures und Zinnoxidul-Ammoniak*. — Durch Uebersättigen des salzsauren Zinnoxiduls mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Oxyduls, und Abdampfen im luft-leeren Raume erhält man Krystalle. BERZELIUS.

N. *Salpetersaures Zinnoxid - Ammoniak*. — Durch Vermittlung des salpetersauren Ammoniaks wird die Löslichkeit des Zinnoxids in Salpetersäure vergrößert; daher löst sich auch das Zinn leichter ohne Fällung in Salpetersäure, welche salpetersaures Ammoniak enthält. vgl. das beim salpetersauren Zinnoxid Gesagte, so wie *Ann. Chim.* 42, 218.

#### Zinn und Kalium.

A. *Zinn-Kalium*. — a. 7 Maafse Zinnfeile vereinigen sich mit 2 M. Kalium, unter schwacher Lichtentwicklung, zu einer Legirung, welche weniger weifs, als Zinn, spröde, von feinkörnigem Bruche und leicht schmelzbar ist. — Oxydirt sich schnell an der Luft, braust mit Wasser und noch mehr mit wässrigen Säuren. — b. Bei mehr Kalium erhält man ein Gemisch, welches sich oft, besonders beim Pulvern, von selbst an der Luft entzündet. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — c. Durch Glühen des granulirten Zinns mit Weinstein oder von 100 Th. Zinnoxid mit 60 durch Rösten verkohltem Weinstein und 8 Kienrufs (16 Kienrufs liefern einen Pyrophor) wird dem Zinn etwas Kalium mitgetheilt, so dass es in Wasser langsam Wasserstoffgas entwickelt. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 21, 200).

B. *Zinnoxidul-Kali*. — Das Zinnoxidulhydrat löst sich leicht in wässrigem Kali. Die Auflösung zerfällt, besonders beim Erhitzen, in krystallisirtes Zinn und in zinnsaures Kali. Proust. Zink reducirt aus ihm das Zinn in zarten Blättchen. KLAPROTH. Ist das wässrige Kali völlig mit Zinnoxidulhydrat gesättigt, so entzieht beim Verdunsten im Vacuum das Kali bei einer gewissen Concentration dem Zinnoxidulhydrat sein Wasser, womit das Oxydul seine Löslichkeit verliert und niederfällt. FREMY.

**C. Zinnsaures Kali. — a. Gewöhnliches. — a. Einfach.** — 1. Durch Schmelzen von Zinnoxid oder einem seiner Hydrate mit Kalihydrat oder kohlensaurem Kali. Unterbricht man das Schmelzen mit kohlensaurem Kali, ehe alle Kohlensäure ausgetrieben ist, so tritt dieselbe Erscheinung ein, wie bei Titansäure und kohlensaurem Kali (II, 448—449). H. ROSK. — Die geschmolzene Masse pflegt überschüssiges Kali zu enthalten. — 2. Durch Auflösen des Zinnoxids oder des gewöhnlichen oder anomalen Hydrats in erhitzter concentrirter Kalilauge. — Die mit Zinnoxidhydrat gesättigte Lösung liefert beim Verdunsten über Vitriolöl bis zu bedeutender Dicke, farblose, glänzende, schief rhombische Säulen, deren sehr scharfe Seitenkanten oft abgestumpft sind, von ätzend alkalischem Geschmack, an der Luft nicht zerfließend, aber Kohlensäure anziehend. Leicht in kaltem und heißem Wasser löslich. MOBERG (*Berz. Jahrsber.* 22, 148; *Ber. über d. Versamml. d. Naturf. in Prag.* 1837). Die Krystalle röthen sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. PROUST. Aus der wässrigen Lösung fällt Blei sämmtliches Zinn. FISCHER (*Pogg.* 9, 262). Kupfer, mit Zinn in Berührung, wird darin schön verzinnt. BÖRTGER (*Ann. Pharm.* 30, 171). Weingeist fällt aus der Lösung das Salz  $\beta$ .

	Trocken.		Krystallisirt.		MOBERG.
KO	47,2	88,62	KO	47,2	81,64
SnO <sub>2</sub>	75	61,38	SnO <sub>2</sub>	75	50,27
			3HO	27	18,09
<hr/>					
KO, SnO <sub>2</sub>	122,2	100,00	+ 3Aq	148,2	100,00
					98,94

$\beta$ . **Saures.** — 1. Durch Fällen der wässrigen Lösung von a mit Weingeist. — 2. Beim Fällen eines Zinnoxidsalzes durch kohlensaures Kali fällt kalihaltendes Zinnoxidhydrat nieder, welches sich, nach Entfernung der salzigen Flüssigkeit, in reinem Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit löst, die durch kohlensaures Kali gefällt wird. BERZELIUS.

**b. Anomales.** — Beim Kochen des anomalen Zinnoxidhydrats mit sehr verdünntem Kali lösen sich auf 1 Th. Kali 16 Th. Zinnoxid. Die bei auffallendem Lichte bläulichweiß opalisirende, bei durchfallendem dunkelgelbe Flüssigkeit wird beim Abdampfen gallertartig und trocknet dann zu einer dunkelgelben, in Wasser wieder löslichen Materie ein. Diese zerfällt durch Glühen in unauflösliches Zinnoxid und in eine, durch Wasser ausziehbare, Verbindung des Kali's mit wenig Zinnoxid. BERZELIUS. — Das anomale Hydrat löst sich in wässrigem Kali unvollständig, und setzt sich beim längeren Stehen der Lösung zum Theil wieder daraus ab. Es löst sich nicht in wässrigem kohlensaurem Kali. H. ROSK (*Anal. Chem.*).

**D. Zweifach-Schwefelzinakalium. — KS, SnS<sub>2</sub>.** — Man löst trocknes oder gewässertes Zweifachschwefelzinn in Hydrothion-Kali. Ist dieses zweifach-saures, so entwickelt sich das zweite Atom Hydrothion unter Aufbrausen; bei trockenem Schwefelzinn ist zur Sättigung damit Siedhitze nöthig. Aetzlaug liefert mit Zweifachschwefelzinn dieselbe Lösung, jedoch zugleich zinnsaures Kali haltend.  $3\text{SnS}_2 + 3\text{KO} = 2(\text{KS}, \text{SnS}_2) + \text{KO}, \text{SnO}_2$ . — Blassgelbe Flüs-

sigkeit. — Dieselbe, mit überschüssigem gewässerten Zweifachschwefelzinn digerirt, verwandelt dieses, unter Absatz des Zinns und Aufnahme von Schwefel, während Mehrfachschwefelkalium gelöst bleibt, in gewässertes Anderthalbchwefelzinn. — Säuren fällen unter Hydrothionentwicklung gewässertes Zweifachschwefelzinn.  $\text{KS, SnS}_2 + \text{HO} + \text{SO}_3 = \text{KO, SO}_3 + \text{SnS}_2 + \text{HS}$ . Auf 2,12 Th. Zweifachschwefelzinn (in getrocknetem Zustande), welche Salzsäure aus der Flüssigkeit fällt, bilden sich 1,63 Th. Chlorkalium. — Weingeist fällt aus der gelben Lösung eine concentrirtere als eine hellgelbe dickliche Flüssigkeit. BERZELIUS.

**E. Einfach-Iodzinnkalium.** — Concentrirte Lösungen des salzsauren Zinnoxiduls und Iodkaliums gestehen beim Mischen durch Bildung gelblicher seidenglänzender Nadeln, welche aus der Auflösung in heissem Weingeist schöner krystallisirt erhalten werden. — Beim Hinweggleiten von Chlorgas über das trockne Salz verbrennt das Zinn unter Feuerentwicklung zu Zweifachchlorzinn, und es bleibt Chlorkalium. — Wenig Wasser zieht aus dem Salze Iodkalium aus; das zurückbleibende Iodzinn löst sich dann bei weiterem Wasserzusatz. Beim Auflösen in heissem Weingeist bleibt wenig Iodzinn zurück, und die Lösung liefert beim Erkalten Krystalle. P. BOULLAY.

K	39,2	7,33	Oder:		BOULLAY.	
			KJ	165,2	30,87	83,76
2Sn	118	22,05	2SnJ	370	69,13	66,24
3J	878	70,62				
KJ, 2SnJ		535,2	100,00	535,2	100,00	100,00

**F. Zweifach-Chlorzinnkalium.** — Durch Verdunsten von wässrigem Zweifachchlorzinn mit Chlorkalium. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 66, 130) löst gleiche Atome Chlorkalium und Zweifachchlorzinn in Wasser. WITTSTEIN (*Repert.* 64, 7) fügt zu der Lösung von 4 Th. Zinn in Salpetersalzsäure 5 Th. Chlorkalium, oder schmelzt 1 At. anomales Zinnoxidhydrat mit 1 At. Kalihydrat im Silbertiegel und löst in Salzsäure. BOLLEY (*Ann. Pharm.* 39, 100) versetzt verdünntes salzsaures Zinnoxid mit überschüssigem Chlorkalium. — Regelmäßige Oktaeder, BOLLEY, WITTSTEIN; Rhomboeder, JACQUELAIN. Die luftbeständigen Krystalle verknistern beim Erhitzen und entwickeln das Zweifachchlorzinn, während bei Chlorkalium etwas Zinnoxid, BOLLEY, etwas Chlorzinn, WITTSTEIN, zurückbleibt.

K	39,2	19,18	19,42	JACQUELAIN. Oder:		BOLLEY	
				KCl	74,6	36,5	36,3
Sn	59	29,86	29,67	SnCl <sub>2</sub>	129,8	63,5	63,7
3 Cl	106,2	51,96	51,85				
KCl, SnCl <sub>2</sub>		204,4	100,00	99,94	204,4	100,0	100,0

**G. Salzsaures und Zinnoxidul-Kali.** — Dampft man die, durch Uebersättigung des salzsauren Zinnoxiduls mit Kali bis zur Wiederauflösung des Zinnoxidulhydrats erhaltene Flüssigkeit im luftleeren Raume ab, so erhält man Krystalle. BERZELIUS.

## Zinn und Natrium.

**A. Zinn-Natrium.** — 4 Maasse Zinnfeile vereinigen sich mit 1 M. Natrium beim Schmelzpunkte des Zinns, unter Lichtentwicklung, zu einer weissen, sehr spröden, feinkörnigen Legirung, welche sich an der Luft oxydirt, und welche mit Wasser und wässrigen Säuren aufbraust. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Auch kann man Zinn mit verkohlter Seife glühen. SERULLAS.

**B. Zinnoxidul-Natron.** — Das Zinnoxidulhydrat löst sich in wässrigem Natron.

**C. Zinnsaures Natron.** — Wässriges Natron, mit gewöhnlichem Zinnsäurehydrat gesättigt, liefert schwierig Gseitige Tafeln, leichter, als das Kalisalz, in Wasser löslich. MOSER.

Trocken.		Krystallisirt.		MOSER.
NaO	31,2	NaO	31,2	23,42
SnO <sub>2</sub>	75	SnO <sub>2</sub>	75	56,31
		3 HO	27	20,27
NaO, SnO <sub>2</sub> 106,2		+ 3Aq	133,2	100,00
				99,7

Fällt man über 40° salzsaures Zinnoxidul durch überschüssiges kohlen-saures Natron, so setzt das Filtrat beim Erkalten eine Verbindung ab, welche nach dem Waschen mit Säuren braust, also vielleicht kohlen-saures Zinnoxidul-Natron. LEYKAUF (J. pr. Chem. 21, 317).

**D. Zweifach-Schwefelzinnsodium.** — Der Kalium-Verbindung ähnlich. BERZELIUS.

**E. Einfach-Iodzinnsodium.** — Die Lösung von Iodnatrium in concentrirtem salzsauren Zinnoxidul, einige Stunden hingestellt, setzt zuerst Iodzinn, dann blassgelbe, durch Wasser zersetzbare Krystalle des Iodsalzes ab. P. BOULLAY.

**F. Zweifach-Chlorzinnsodium.** — Durch Verdunsten eines Gemisches von salzsaurem Zinnoxid und Kochsalz. Nach WITTSTEIN auf 1 Th. in Salpetersalzsäure gelöstes Zinn 1 Th. Kochsalz; oder 1 At. anomales Zinnoxidhydrat mit 1 At. Natronhydrat geschmolzen und in Salzsäure gelöst. — Wasserfreie zerfließliche Würfel, beim Glühen Kochsalz mit wenig Chlorzinn lassend. WITTSTEIN. Rhombische Blättchen, in kalter Luft beständig, in warmer verwitternd, bei 100° 12 bis 13 Proc. Wasser, und beim Glühen das Chlorzinn verlierend. BOLLEY. Es bleibt durch eine Analyse zu entscheiden, ob die Salze von WITTSTEIN und BOLLEY bloß im Wassergehalt verschieden sind.

**G. Salzsaures und Zinnoxidul-Natron.** — Wie beim Kali. Feine Nadeln. BERZELIUS.

## Zinn und Baryum.

Durch Weissglühen des Zinns mit Baryt, Strontian oder Kalk, und mit Kohle vermochten GAY-LUSSAC u. THÉNARD keine Legirungen des Zinns mit den Metallen dieser Alkalien darzustellen.

**A. Zinnsaurer Baryt.** — Fällt beim Vermischen des Barytwassers oder eines Barytsalzes mit wässrigem zinnsauren Kali nieder. Der durch Barytwasser bewirkte Niederschlag



hält 20,9 (1 At.) Baryt auf 79,1 (4 At.) Zinnsäure. **BERZELIUS.** — **MOBERG** erhielt durch Fällen des salzsauren Baryts mit zinnsaurem Kali ein weißes schweres Pulver =  $\text{BaO}$ ,  $\text{SnO}^2 + 6\text{Aq.}$

**B. Zweifach - Schwefelzinnbaryum.** — Zweifach-Schwefelzinnkalium gibt mit Barytsalzen einen hellgelben, schwierig in Wasser löslichen Niederschlag. **BERZELIUS.**

**C. Einfach-Iodzinnbaryum.** — Durch Lösen des Iodzins in wässrigem Iodbaryum. Sehr lösliches Salz. **P. BOULLAY.**

**D. Salzsaurer und Zinnoxidul-Baryt.** — Wie beim Kali.

#### Zinn und Strontium.

**A. Zinnsaurer Strontian.** — Durch Fällen des zinnsauren Kali's mit Strontianwasser oder einem Strontiansalze.

**B. Zweifach - Schwefelzinnstrontium.** — Wie bei Baryum.

**C. Einfach-Iodzinnstrontium.** — Wie bei Baryum.

**D. Salzsaurer Zinnoxidul-Strontian.** — Wie bei Kali; feine Nadeln. **BERZELIUS.**

#### Zinn und Calcium.

**A. Zinnsaurer Kalk.** — Fällt beim Vermischen des Kalksalzes mit zinnsaurem Kali langsam nieder, und ist  $\text{CaO}$ ,  $\text{SnO}^2 + 4\text{Aq.}$  **MOBERG.**

**B. Zweifach-Schwefelzinncalcium.** — Wie bei Baryum.

#### Zinn und Magnium.

**A. Zinnsaure Bittererde.** — Zinnsaures Kali fällt aus Bittererdesalzen ein, das Filter verstopfendes, nicht zu wasschendes Magma. **MOBERG.**

**B. Salzsäure Zinnoxidul-Bittererde.** — Wie bei Kali; zerfließend.

#### Zinn und Silicium.

**A. Zinn-Silicium.** — Das Zinn lässt sich vor dem Löthrohre mit Silicium zu einem ductilen Gemisch zusammenschmelzen, welches beim Auflösen in Säuren etwas Kieselerde lässt. **BERZELIUS (Pogg. 1, 220).**

Vierfach-Kieselsaures Natron fällt das salzsäure Zinnoxid, nicht das salzsäure Zinnoxidul. **WALCKER.**

**B. Fluor-Siliciumzinn.** — Lange Säulen, sehr leicht in Wasser löslich. Beim Abdampfen der Lösung an der Luft wird das Oxydul zu Oxyd und fällt in Verbindung mit Kieselerde nieder. **BERZELIUS.** Nach **BERZELIUS (Pogg. 1, 206)** hält dieses Salz Einfach-Fluorzinn; nach **Dessen Lehrbuch (4, 532)** ist es

dagegen (nach den im vorliegenden Handb. angenommenen Formeln) =  $\text{SnF}^2, \text{SiF}^2$ .

Zinn und Scheel.

A. *Scheelsaures Zinnoxidul*. — Einfach-scheelsaures Kali schlägt aus salzsaurem Zinnoxidul ein gelbes Pulver nieder, welches beim Erhitzen unter Wasserverlust braun wird und beim Glühen zusammenbackt. Salzsäure nimmt aus dem Pulver das Zinnoxidul auf, welches die ausgeschiedene Scheelsäure in blaues Suboxyd verwandelt. Das Salz löst sich in Kleesäure und Kali, langsam in kochender Phosphorsäure, nicht in Wasser. ANTHON (J. pr. Chem. 9, 341).

	Geglüht.		ANTHON.		Ungeglüht.		ANTHON.
SnO	67	35,83	35,9	SnO	67	27,8	28
WO <sup>3</sup>	120	64,17	64,1	WO <sup>3</sup>	120	49,8	50
				6 HO	54	22,4	22
SnO, WO <sup>3</sup>	187	100,00	100,0	+ 4Aq	241	100,0	100

B. *Dreifachschwefelscheel-Einfachschwefelzinn*. —  $\text{SnS}, \text{WS}^2$ . — Voluminöse braune Flocken. BERZELIUS.

C. *Dreifachschwefelscheel-Zweifachschwefelzinn*. —  $\text{SnS}^2, \text{WS}^2$ . — Graugelbe Flocken. BERZELIUS.

Zinn und Molybdän.

A. *Molybdänsaures Zinnoxid*. — Graues, nicht in Wasser, aber in verdünnter Salzsäure mit blauer, in concentrirter mit grüner und in wässrigem Kali mit brauner Farbe lösliches Pulver, durch Salpetersäure nicht veränderbar. BERZELIUS. — Der blaue Niederschlag, welcher beim Vermischen eines molybdänsauren Alkali's mit salzsaurem Zinnoxidul oder beim Zusammenstellen von Zinn mit Molybdänsäure, Wasser und sehr wenig Salzsäure entsteht, RICHTER's blauer Karmin, welcher von BUCHOLZ als molybdänigsaures Zinnoxid angesehen wurde, ist nach BERZELIUS ein bloßes Gemenge aus molybdänsaurem Zinnoxid und aus blauem Molybdänoxyd.

B. *Dreifachschwefelmolybdän-Einfachschwefelzinn*. — Durch Fällung eines Zinnoxidulsalzes. Schwarzer Niederschlag.

C. *Dreifachschwefelmolybdän-Zweifachschwefelzinn*. — Durch Fällung eines Oxydsalzes. Der durchscheinende braune Niederschlag wird beim Trocknen braunrau.

D. *Vierfachschwefelmolybdän-Einfachschwefelzinn*. — Das salzsaure Zinnoxidul wird mittelst der in Wasser gelösten Kaliumverbindung völlig gefällt. Der dunkelbraune Niederschlag, unter der Flüssigkeit der Luft ausgesetzt, verwandelt sich in E und löst sich daher allmählig mit rother Farbe auf.

E. *Vierfachschwefelmolybdän-Zweifachschwefelzinn*. — Rother Niederschlag, ein wenig, mit rother Farbe, in Wasser löslich, daher bei der Fällung ein Theil gelöst bleibt. BERZELIUS (Pogg. 7, 287).

**Vanadsaure Alkalien** fällen kein Zinnsalz. Das gelbe Gemisch des vanadsauren Ammoniaks mit salzsaurem Zinnoxidul entfärbt sich nach einiger Zeit; das mit salzsaurem Zinnoxid bleibt gelb. **BERZELIUS.**

#### Zinn und Chrom.

**A. Zinnsaures Chromoxyd?** — a. Durch lebhaftes Rothglühen des chromsauren Zinnoxids erhält man eine dunkelviolette Masse, Glasuren rosenroth bis violett färbend. **LEYKAUF** (*J. pr. Chem.* 19, 127). — b. *Uebersaures.* — *Minerallack, Lacque minérale.* 50 Th. Zinnoxid, mit 1 Th. Chromoxyd heftig geglüht, liefern eine aus feinen Krystallen und Glaskügelchen bestehende Masse, von schöner, sehr dauerhafter Lilafarbe. — c. *Uebersaures, zinnsauren Kalk haltend.* — *Pink-colour.* 100 Th. Zinnoxid werden mit 34 Th. Kreide und 1 bis 1½ Th. Chromoxyd oder 3 bis 4 Th. chromsaurem Kali (etwa auch unter Zusatz von 1 Th. Kieselerde und 1 Alaunerde) einige Stunden stark rothgeglüht. Die schmutzig-rothe Masse wird durch Waschen mit Salzsäure-haltigem Wasser schön rosenroth. Sie ist in stärkerer Salzsäure löslich, welcher der Minerallack widersteht; sie dient als rothe Farbe auf Fayence. **MALAGUTI** (*Ann. Chim. Phys.* 61, 433). — d. *Gewässertes?* — Einfach-chromsaures Kali fällt aus salzsaurem Zinnoxidul ein grünes Gemisch von Chromoxyd und Zinnoxid. **GROUVILLE.**

**B. Chromsaures Zinnoxidul.** — Fügt man salzsaures Zinnoxidul unter Umrühren zu überschüssigem chromsauren Kali, so fällt chromsaures Zinnoxidul in gelben käsartigen Flocken nieder. **BERZELIUS.** Setzt man umgekehrt zu überschüssigem salzsauren Zinnoxidul unter fleißigem Schütteln nach und nach verdünntes chromsaures Kali, so entsteht ein grünweißer Niederschlag, wohl von zinnsaurem Chromoxyd. Hält die Zinnlösung freie Säure, so bleibt alles mit grüner Farbe gelöst.

**C. Chromsaures Zinnoxid.** — Zweifach-salzsaures Zinnoxid, keinen weiteren Säureüberschuss haltend, gibt mit chromsaurem Kali einen gelben Niederschlag. Die Flüssigkeit über dem Niederschlag färbt sich pomeranzengelb durch freiwerdende Chromsäure. — Der Niederschlag ist nach dem Trocknen braun-gelb, durchscheinend, und geht beim Glühen in violettes zinnsaures Chromoxyd über. **LEYKAUF.**

#### Zinn und Mangan.

**Zinnsaures Manganoxydul.** — Weißes Pulver, das an der Luft allmählig dunkelbraun wird. **BERZELIUS.** Nach **MOBERG** färbt es sich gelb.

Uebermangansaures Kali fällt nicht das salzsaure Zinnoxid. **FROMY-HERZ.**

#### Zinn und Arsen.

**A. Arsen-Zinn.** — 1. Man rührt Arsenpulver mit schmelzendem Zinn zusammen, wo die Verbindung ohne Feuerentwicklung erfolgt. **GEHLEN, A. VOGEL.** — 2. Man erhitzt Zinn mit arseniger Säure. **GEHLEN.** — Weißs, klingend und spröde, wenn das Zinn nicht zu sehr vorwaltet; von blättrigem Gefüge und strengflüssiger, als Zinn. — Verliert das Arsen beim Schmelzen an der Luft. Entwickelt mit Salzsäure Arsenwasserstoffgas. — Beim Auflösen in Salzsäure

bleibt eine schwarze Verbindung des Zinns mit überschüssigem Arsen, welche beim Glühen Arsen verliert, und sich dann wieder in Säuren löst. Eine Legirung, welche überschüssiges Arsen hält, wird nicht von Salzsäure angegriffen. **SOUDEIRAN.**

**B. Arsenigsaures Zinnoxid oder arsensaures Zinnoxid?** — 1. Arsensäure gibt mit essigsaurem Zinnoxidul, und arsensaures Kali gibt mit salzsaurem Zinnoxidul einen weissen, in Wasser unauf löslichen Niederschlag. — 2. Das Zinn löst sich in wässriger Arsensäure, unter Entwicklung von Arsenwasserstoffgas, zu einer gallertartigen Masse auf. **SCHREIBER.**

**C. Dreifachschwefelarsen - Einfachschwefelzinn.** — Durch Fällen des salzsauren Zinnoxiduls mit der gesättigten Lösung von Operment in Hydrothion-Natron. Der dunkelrothbraune Niederschlag schmilzt nicht beim Erhitzen, verliert jedoch einen Theil des Operments, und lässt eine grane, metallische, poröse Masse.

**D. Dreifachschwefelarsen - Zweifachschwefelzinn.** — Der mit salzsaurem Zinnoxid erhaltene gelbe, schleimige Niederschlag wird bei dem Trocknen pomeranzengelb, von schön gelbem Pulver, und verhält sich beim Erhitzen, wie C. **BERZELIUS (Pogg. 7, 147).**

**E. Fünffachschwefelarsen - Einfachschwefelzinn.** — Sowohl das halb- als das drittel-saure Fünffachschwefelarsennatrium gibt mit salzsaurem Zinnoxidul einen dunkelkastanienbraunen Niederschlag.

**F. Fünffachschwefelarsen - Zweifachschwefelzinn.** — Das halb- und das drittel-saure Natriumsalz erzeugt mit salzsaurem Zinnoxid einen blassgelben, schleimigen, das Filter verstopfenden, nach dem Trocknen pomeranzengelben Niederschlag. **BERZELIUS (Pogg. 7, 28).**

**G. Das Zweifachchlorzinn vereinigt sich mit Dreifachchlorarsen unter Wärmeentwicklung.** **J. DAVY.**

#### Zinn und Antimon.

**A. Antimon-Zinn.** — Durch unmittelbares Zusammen-schmelzen, wo die Verbindung ohne Feuerentwicklung erfolgt, oder durch Schmelzen des Schwefelantimons mit überschüssigem Zinn, *Regulus Antimonii jovialis.*

**a. 12 Th. Zinn auf 1 Antimon.** Das zu Gefässen angewandte **Feuter.**

**b. 10 Th. Zinn auf 1 Antimon.** Ganz ductil. **CHAUDET.**

**c. 7 Th. Zinn auf 1 Antimon.** Von schönem Klang. **KASTNER (Kastn. Arch. 19, 484).**

**d. 3 Th. Zinn auf 1 Antimon.** Minder ductil als Zinn, von 7,059 spec. Gew. **CHAUDET.**

**e. 1,5 Th. Zinn auf 1 Antimon.** Spröde, minder blättrig, als Antimon. **GEHLEN.**

*Chemie, Chemie B. III.*

f. 1 Th. Zinn auf 1 Antimon. Höchst spröde, leicht zu pulvern, von 6,803 spec. Gewicht. CHAUDET.

Die dactilen Gemische werden durch Zusatz von etwas Blei spröde. Kochende Salzsäure nimmt aus denselben nur dann alles Zinn auf (unter Antimonwasserstoffgasentwicklung?), wenn seine Menge wenigstens die 9fache des Antimons beträgt, und lässt das Antimon als ein schwarzes Pulver zurück. CHAUDET (*Ann. Chim. Phys.* 3, 376; auch *N. Tr.* 2, 1, 167).

B. *Antimonsaures Zinnoxid*. — Verdünnt man Salzsäure, in welcher Antimonsäure und Zinnsäure zugleich gelöst sind, mit Wasser, so fallen beide metallische Säuren vereinigt nieder, und die Flüssigkeit verliert fast allen Metallgehalt. THÉNARD. — Erhitzt man einerseits Zinn und andererseits Antimon mit überschüssiger Salpetersäure, bis sich keine rothe Dämpfe mehr entwickeln, und mischt dann beide Flüssigkeiten, so verwandeln sich die 2 darin enthaltenen weissen Pulver unter neuer Entwicklung salpetriger Dämpfe in ein gelbes, weil sich das aus dem Antimon gebildete antimonsaure Antimonoxyd [salpetersaure Antimonoxyd] zu Antimonsäure oxydirt, welche sich mit dem Zinnoxidul [Zinnoxid] vereinigt. LEVOL. (*N. Ann. Chim. Phys.* 1, 504; auch *J. pr. Chem.* 24, 253).

C. *Fünffachschwefelantimon-Einfachschwefelzinn*. — Schlippe's Salz fällt salzsaures Zinnoxidul dunkelbraun. RAMMELSBURG.

#### Zinn und Tellur.

A. *Tellur-Zinn*. — Tellur schmilzt leicht mit Zinn zusammen.

B. *Zweifachschwefeltellur - Einfachschwefelsinn*. — Der braune Niederschlag wird beim Trocknen schwarz und verwandelt sich beim Erhitzen in der Retorte unter Verlust von Schwefel in eine graue metallglänzende Masse.

C. *Zweifachschwefeltellur - Zweifachschwefelsinn*. — Der Niederschlag ist dunkler braun. BERZELIUS.

#### Zinn und Wismuth.

A. *Wismuth-Zinn*. — Ein Gemisch von 177 Th. (3 At.) Zinn und 213 Th. (1 At.) Wismuth, nach dem Schmelzen abgekühlt, zeigt bloß Einen Erstarrungspunct, indem es sich erst regelmässig auf 143° abkühlt, dann längere Zeit diese Temperatur beibehält, bis die beim Erstarren der Legirung freiwerdende Flüssigkeits-Wärme entwichen ist. Alle übrige Gemische zeigen ausserdem noch einen höheren Erstarrungspunct (den man als den Ausscheidungspunct bezeichnen kann), indem zuerst der Ueberschuss des einen oder andern Metalls fest wird [oder, da dieser Punct variirt, eine andere bestimmte Legirung mit Ueberschuss eines der 2 Metalle], und hierauf bei 143° die noch flüssig bleibende Legirung  $\text{Sn}^2\text{Bi}$ .  $\text{Sn}^2\text{Bi}$  zeigt diesen höheren Erstarrungs-, oder den Ausscheidungs-Punct bei 190°,  $\text{Sn}^4\text{Bi}$  bei 166°,  $\text{Sn}^3\text{Bi}$  bei 150°,  $\text{Sn}^4\text{Bi}^3$  bei 170° und  $\text{SnBi}$  bei 190°. RUDBERG (*Pogg.* 18, 249).

- a. 40 Th. Zinn auf 1 Wismuth: Ganz ductil, wird durch Zusatz von 1 Th. Blei weniger streckbar. CHAUDET.
- b. 25 Th. Zinn auf 1 Wismuth: Etwas ductil. CHAUDET.
- c. 8 Th. Zinn auf 1 Wismuth: Schmilzt bei 199°. LEWIS.
- d. 3 Th. Zinn auf 1 Wismuth: Pulverisirbar, von mattem grauen Bruche und 7,776 spec. Gew. Tritt an erhitzte Salzsäure alles Zinn nebst wenig Wismuth ab. CHAUDET.
- e. 2 Th. Zinn auf 1 Wismuth: Schmilzt bei 166°. LEWIS.
- f. 236 Th. (4 At.) Zinn auf 213 Th. (1 At.) Wismuth: Von 8,085 spec. Gew. REGNAULT.
- g. 1 Th. Zinn auf 1 Wismuth: Ganz spröde, pulverisirbar, von feinkörnigem Bruche und 8,345 spec. Gew. CHAUDET. Schmilzt bei 138°. LEWIS. Dehnt sich beim Erstarren stark aus. MARX. Verhält sich gegen Salzsäure wie d. CHAUDET (*Ann. Chim. Phys.* 5, 142; auch *N. Tr.* 2, 2, 349).
- h. 177 Th. (3 At.) Zinn auf 213 Th. (1 At.) Wismuth: Schmilzt bei 131 bis 137°. DÖBEREINER (*Kgstn. Arch.* 3, 90).
- i. 118 Th. (2 At.) Zinn auf 213 (1 At.) Wismuth: Von 8,759 spec. Gew. REGNAULT.
- B. *Antimon-Wismuth-Zinn*. — 236 Th. (4 At.) Zinn auf 213 Th. (1 At.) Wismuth und 129 Th. (1 At.) Antimon: Von 7,883 spec. Gew. bei 20°. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 76, 136).

## Zinn und Zink.

A. *Zinn-Zink*. — Beide Metalle lassen sich leicht zusammenschmelzen; das Gemisch ist härter, als Zinn und Zink, und weniger streckbar, als Zinn. —  $\text{Sn}^6\text{Zn}$  zeigt nur einen Erstarrungspunct bei 204°. vgl. das bei Wismuthzinn Gesagte. Die übrigen Gemische zeigen außerdem noch einen, je nach der Natur des Gemisches veränderlichen höheren. RUDBERG.

	$\text{Sn}^{12}\text{Zn}$	$\text{Sn}^6\text{Zn}$	$\text{Sn}^4\text{Zn}$	$\text{Sn}^3\text{Zn}$	$\text{Sn}^2\text{Zn}$	$\text{SnZn}$
Beweglicher Punct	210°		230°	250°	280°	320°
Fixer Punct	204°	204°	204°	204°	204°	204°

B. *Zinnsaures Zinkoxyd*. — Zinnsaures Kali gibt mit Zinksalzen einen weissen Niederschlag =  $\text{ZnO}, \text{SnO}_2 + 2\text{Aq}$ . MORSE.

## Fernere Verbindungen des Zinns.

Mit Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Palladium und Iridium. Da das Zinn diese Metalle spröde macht, hieß es *Diabolus metallorum*.

## EIN UND DREISSIGSTES CAPITEL.

**B L E I.**

BUCHHOLZ. Bleioxyd und Salze desselben. *A. Gehl.* 5, 253.

THOMSON. Bleioxyde. *A. Gehl.* 4, 92.

BRZELIUS. *Gibb.* 40, 166 u. 186; 46, 131. — Ferner: *Schw.* 7, 71.

WINKELBLECH. Bleioxyde. *Ann. Pharm.* 21, 21; auch *J. pr. Chem.* 10, 227.

**Plomb, Plumbum, Saturnus.**

**Geschichte.** Seit den ältesten Zeiten bekannt.

**Vorkommen.** Als Metall?; als Bleihyperoxydul; als Bleihyperoxyd; als kohlen-saures, phosphor-saures, schwefel-saures, selenig-saures, scheid-saures, molybdän-saures, vanad-saures, chrom-saures und arsen-saures Bleioxyd; als Alaunerde-Bleioxyd; als Chlorblei, zum Theil mit Bleioxyd oder kohlen-saurem Bleioxyd verbunden; als Selenblei; als Schwefelblei, theils für sich, theils mit andern Schwefelmetallen vereinigt, wie im Federerz, Zinkenit, Boulangerit, Plagionit, Jamesonit, Geokronit, Nadelierz, Kobellit, Bournonit und Antimonkupferglanz; als Tellurblei, zum Theil mit andern Tellurmetallen vereinigt, wie im Blättertellur und Weifstellur.

**Darstellung im Großen.** 1. Das natürliche kohlen-saure Bleioxyd, so wie künstlich erhaltenes Bleioxyd, z. B. Bleiglätte, werden in einem Schacht- oder in einem Flamm-Ofen in Berührung mit Kohle, und oft auch unter Kalkzusatz geschmolzen. — 2. Der Bleiglanz wird entweder a. durch Rösten in Rösthaufen, Röststätten oder Röstöfen von einem Theil des Schwefels befreit, worauf man das aus Blei, Bleioxyd, schwefel-saurem Bleioxyd und unzersetztem Schwefelblei bestehende Erz in Flamm- oder Schacht-Oefen in Berührung mit Kohle und meist unter Zusatz von Kalk schmelzt, wobei Blei und Schlacken, und dazwischen unzersetztes Schwefelblei, **Bleistein**, erhalten werden, welches letztere wiederholt geröstet und geschmolzen wird. — b. Oder der ungeröstete Bleiglanz wird, in Berührung mit Eisen, Eisenfrisch-Schlacken oder einem Eisenerz, in einem Schachtofen verschmolzen, wo man Blei, Schlacken und bleihaltiges Schwefeleisen erhält, welches letztere geröstet und weiter verschmolzen wird.

Das aus den Bleierzen erhaltene Blei, **Werkblei**, wird, sofern es hinlänglichen Gold- und Silber-Gehalt hat, auf **Treibherden** oxydirt, wo Gold und Silber zurückbleiben; das so erhaltene Bleioxyd, **Bleiglätte**, liefert bei der Reduction nach (1), dem **Glätte-Frischen**, das **Frischblei**.

**Reinigung.** 1. Man glüht das durch wiederholte Krystallisation gereinigte salpetersaure Bleioxyd im irdenen Tiegel bis zur Verjagung der Salpetersäure, und reducirt das Oxyd durch Kohle. — 2. Beim Glühen des klee-sauren Bleioxyds

für sich im verschlossenen Tiegel erhält man kohlenstoffreies Blei. **WINKELBLECH.** — 3. Man fällt Bleizuckerlösung durch Schwefelsäure (wobei sich zugleich die Essigsäure gewinnen lässt), und glüht das gut ausgewaschene schwefelsaure Bleioxyd in einem gut verschlossenen Tiegel heftig mit 2 At. Kohle. **BERTHIER.** 159 Th. schwefelsaures Bleioxyd mit 12 Kohlenpulver genau gemengt. — Auch kann man 8 Th. schwefelsaures Bleioxyd mit 4 Th. Pottasche und 1 Kohle schwächer glühen; oder nach **A. VERNER** (*J. pr. Chem.* 13, 191) 16 Th. schwefelsaures Bleioxyd mit 9 Th. Chilisalpeter, 4 Harz und 4 Kohlenpulver, bis die Masse nach dem Verpuffen keine Blasen mehr wirft.

**Eigenschaften.** Krystallisirt in regelmässigen Oktaedern. Schon **MONGE** erhielt beim langsamen Erkalten des Blei's 4seitige Pyramiden; **BRAUNSDORF** (*J. pr. Chem.* 1, 180) erhielt deutliche Oktaeder; und **MAAX** (*Schw.* 57, 193) sah, wenn er grössere Mengen geschmolzenes Blei zur Hälfte erstarren liess, und das noch flüssige nach Durchbrechung der Decke abgoss, das Blei in denselben Farrenkraut-artigen Gebilden, worin der Salmiak krystallisirt. — **Spec. Gew.** 11,3305 **KUPFFER**, 11,352 **BRISSON**, **HERAPATH**, 11,358 **MORVEAU**, 11,3888 (nach 1 gereinigt) **KARSTEN**, 11,445 (möglichst rein) **BERZELIUS**. Das spec. Gewicht nimmt nach **MORVEAU**, wegen Bildung von Rissen, durch Hämmern eher ab, als zu; nur, wenn das Metall nach keiner Seite ausweichen kann, nimmt sein spec. Gew. von 11,358 auf 11,388 zu. — Das Blei ist weich, sehr zähe, auf Papier schreibend; lässt sich leicht mit dem Messer schneiden, und zu dünnen Platten walzen, aber nicht zu dünnem Drath ausziehen. Durch wiederholtes Umschmelzen an der Luft wird es härter und spröder, weil sich ihm Oxyd beimengt. **CORIOLIS** (*Ann. Chim. Phys.* 44, 103). — Es ist bläulichgrau, und stark glänzend. — Es schmilzt bei 262° **BIOT**, bei 282° **NEWTON**, bei 312° **MORVEAU**, bei 322° **DALTON**, **CRIGHTON**, bei 325° **RUDBERG**, bei 334° **KUPFFER**. Es fängt bei heftigem Rothglühen zu dampfen an, und kommt beim Weissglühen ins Kochen.

Atomgewicht des Blei's 103,56. **BERZELIUS** (*Pogg.* 19, 310).

#### Verbindungen des Blei's.

#### Blei und Sauerstoff.

##### A. Bleisuboxyd? Pb<sub>2</sub>O.

Bleibt beim behutsamen Erhitzen von kleeurem Bleioxyd in einer Retorte bei abgehaltener Luft. **DULONG** (*Schw.* 17, 229), **BOUSSINGAULT** (*Ann. Chim. Phys.* 54, 264; auch *J. pr. Chem.* 2, 162), **PELOUZE** (*Ann. Chim. Phys.* 79, 108; auch *J. pr. Chem.* 25, 486). Man darf die Retorte im Oelbade nur auf 300° erhitzen, so lange sich Gas entwickelt, welches fortwährend 1 Maass Kohlenoxydgas auf 3 kohlen-saures hält; nur, wenn man zuletzt, um die Zersetzung zu beendigen, etwas stärker erhitzt, nimmt das Verhältniss des kohlen-sauren Gases etwas zu. **PELOUZE**. Erst nach völligem Erkalten wird das Suboxyd herausgenommen. — Es ist ein bald mattes, bald sammetartig glänzendes schwarzes Pulver. **PELOUZE**. Dasselbe hält kein metallisches Blei, denn Quecksilber entzieht ihm dieses nicht weder trocken, noch unter Wasser. **BOUSSINGAULT**, **PELOUZE**. Auch hält es kein gelbes Bleioxyd, denn die wässrige Lösung des gemeinen Zuckers nimmt beim Kochen mit dem Suboxyd kein Bleioxyd auf. **PELOUZE**. Erhitzt man aber das Suboxyd bei abge-



haltener Luft bis zum dunklen Glühen, so zerfällt es in ein grünlich-gelbes Gemenge von Blei und gelbem Oxyd. BOUSSINGAULT, PELOUZE. Quecksilber scheidet jetzt Blei aus, und kochende Zuckerlösung oder verdünnte Essigsäure lassen das Blei als ein Netz, welches, zwischen den Fingern zusammengedrückt, eine metallglänzende, dichte Masse bildet. PELOUZE. Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verglimmt zu 103,6 Proc. BOUSSINGAULT, zu 108,6 bis 108,7 PELOUZE gelbem Oxyd. Verdünnte Schwefel-, Salz-, Salpeter- oder Essig-Säure, sowie wässrige Alkalien, zersetzen das Suboxyd in gelbes Oxyd, mit dem sie sich vereinigen, und in sehr vertheiltes Blei. BOUSSINGAULT, PELOUZE. Eben so wirkt eine kalte Lösung des einfach-salpetersauren Bleioxyds; eine erhitzte dagegen nimmt das ganze Suboxyd auf unter Bildung von basisch salpetrigsaurem Bleioxyd. PELOUZE. — Das Suboxyd, mit Wasser befeuchtet, nimmt aus der Luft den Sauerstoff rasch und unter Wärmeentwicklung auf, weißes Bleioxydhydrat bildend. BOUSSINGAULT, PELOUZE. (Ein Gemenge von feinvertheiltem Blei und Bleiglätte thut dieses nicht. PELOUZE.) — WINKELBLECH erhielt beim Erhitzen des klee-sauren Bleioxyds ein grauschwarzes Pulver, welches höchstens 1 Proc. Sauerstoff hielt, und welchem Quecksilber Blei entzog, also ein Gemenge von Blei und wenig gelbem Oxyd. PELOUZE leitet dieses abweichende Ergebnis von der zu starken Hitze ab, welche WINKELBLECH auf das klee-saure Bleioxyd wirken liefs. — Die graue Haut, mit welcher sich an der Luft nicht bis zum Schmelzen erhitztes Blei überzieht, betrachtet BERZELIUS ebenfalls als Suboxyd.

Berechnung nach BOUSSINGAULT und PELOUZE.

2Pb	208	96,29
O	8	3,71
<hr/>		
PbO	216	100,00

### B. Bleioxyd. PbO.

*Gelbes Bleioxyd, Bleigelb, Massicot, Protoxyde de Plomb.*

**Bildung.** 1. Blei, an der Luft bis zum Verdampfen erhitzt, verbrennt mit weißem Lichte zu diesem Oxyd; *Bleiblumen, Flores Plumbi.* — Das aus fein krystallischem Bleioxyd bei gelinder Wärme durch Wasserstoffgas in zarten Metallfäimern reducirte Blei, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht verändert, entzündet sich beim Erhitzen und verbrennt unter schwachem Glühen zu Oxyd. WINKELBLECH. — Das Blei, an der Luft geschmolzen, überzieht sich mit einer grauen Haut, und verwandelt sich bei beständiger Erneuerung der Oberfläche gänzlich in die *Bleiasche*, ein gelbgraues pulvriges Gemenge von metallischem Blei und gelbem Oxyd, welches beim längeren Erhitzen an der Luft gänzlich in dieses übergeht. — 2. Bei gewöhnlicher Temperatur behält das Blei an trockner Luft seinen Glanz; an feuchter wird es matt, mit erst gelbbrauner, dann blauer, dann grauer Färbung. v. BONDORFF (*Pogg.* 41, 305). Unter Wasser bildet das Blei an der Luft Bleioxydhydrat, von welchem sich ein Theil in Wasser löst, und welches durch die Kohlensäure der Luft in gewässertes halb-kohlensaures Bleioxyd verwandelt wird. Bleispäne, mit Wasser und, von der Kohlensäure befreiter, Luft in einer verschlossenen Flasche ruhig hingestellt, bilden Hydrat in weißen Flocken, und das Wasser sättigt sich mit Bleioxyd. Bei halbstündigem Schütteln der Flasche entsteht kein Hydrat, sondern die Bleispäne zeigen sich mit Suboxyd bedeckt, und dann äußert lufthaltiges Wasser, selbst bei Gegenwart von Kohlen-

säure, keine Wirkung mehr. v. BONSENDORFF. Wirkt die freie Luft auf Blei und Wasser, so entstehen bald weisse Wolken von Bleioxydhydrat, aus zarten seidenglänzenden Schüppchen bestehend. WRTZLAR (*Schw.* 54, 324). Um die Bleiplatte gewundener Platindrath beschleunigt ihre Oxydation. FISCHER (*Kunst. Arch.* 17, 382). Diese weissen Schuppen sind gewässertes halb-kohlensaures Bleioxyd; man erhält dieses bei beschränktem Luftzutritt und daher langsamer Bildung in seidenglänzenden Blättern. Die schönsten Krystalle erhält man, wenn man in an feuchter Luft grau angelauenes Blei blanke Stellen schneidet, und es unter Wasser legt; an diesen Stellen entsteht eine seidenglänzende Vegetation, und bei Entfernung derselben zeigen sie sich angefressen mit krystallischen Zeichnungen (*moiré*). BONSENDORFF. — In Wasser, welches eine Spur von schwefelsaurem Kali, Salpeter oder Kochsalz gelöst hält, bekommt das Blei nur einzelne Flecken, und bei größerem Salzgehalt des Wassers läuft es nur wenig an. WRTZLAR. Die Oxydation erfolgt in Salzlösungen langsamer als in reinem Wasser, und gibt kein lockeres Pulver, sondern ein sich fest an das Blei legendes Bleisalz. FISCHER. Salpetersaure Salze hindern nur bei großer Menge die weisse Trübung; von andern Salzen reichen schon kleine Mengen hierzu hin; je reiner daher das Wasser, desto mehr trübt es sich mit Bleispänen an der Luft. BONSENDORFF. — 3. Das Blei zersetzt den Wasserdampf in der Weissglühhitze, und verwandelt sich in Bleioxyd. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 363). In der Rothglühhitze zersetzt es nicht das Wasser, BONSENDORFF; auch zersetzt das Blei selbst beim Sieden nicht das mit Schwefelsäure versetzte Wasser; aber mit kochender Salzsäure entwickelt es Wasserstoffgas. — 4. Mit Salpetersäure und erhitztem Vitriolöl liefert es ein Bleioxydsalz.

**Darstellung im Grossen.** 1. Das *Massicot* wird erhalten, indem man Blei auf einem flachen Heerde unter beständigem Abziehen der sich bildenden Oxydhaut so lange bis zum sehr schwachen Glühen erhitzt, bis die anfangs erhaltene Bleiasche grösstentheils in das gelbe Oxyd verwandelt ist, worauf man dasselbe von den noch übrigen metallischen Theilen durch Mahlen und Schlämmen trennt. — 2. Die *Bleiglätte* erhält man gelegentlich beim Abtreiben des Gold und Silber haltenden Werkbleis, wo das erzeugte, meistens mit Kieselerde, Eisenoxyd, Kupfer-Oxyd und -Oxydul, Antimonoxyd und andern Oxyden verunreinigte Bleioxyd wegen der hohen Temperatur zum Schmelzen kommt, und zu einer schuppigen, glänzenden, bald mehr gelblichen, *Silberglätte*, *Argyritis*, bald mehr röthlichen, *Goldglätte*, *Chrysitis*, Masse erstarrt. — Durch Digestion der geschlammten Bleiglätte mit wässrigem kohlensauren Ammoniak lässt sich ihr alles Kupferoxyd entziehen. BISCHEP (*Schw.* 64, 65). — Das Antimonoxyd bleibt beim Auflösen der Glätte in kochender Salpetersäure zurück, und lässt sich dann in Salzsäure lösen. ANTHON (*Repert.* 58, 387).

**Darstellung im Kleinen.** Durch gelindes Glühen des reinen, krystallisirten salpetersauren Bleioxyds, oder des ganz reinen Bleiweisses, oder des kohlensauren Bleioxyds, bei Luftzutritt.

**Eigenschaften.** Das Bleioxyd scheint dimorph und amorph zu sein. Es sind blassgelbe rhombische Oktaeder zu unterscheiden (oder Dodekaeder?), rothe Würfel und ein rothes amorphes Pulver. — Das Bleioxyd lässt sich nach folgenden Weisen krystallisch erhalten: 1. Durch ruhiges Abkühlen

nach dem Schmelzen. Die rascher abgekühlte Bleiglätte gesteht zu einer aus Krytallschuppen bestehenden Masse; aber der auf dem Treibeerde bleibende Theil krystallisirt zuweilen in gelben, durchsichtigen, seitigen Tafeln, MARX; in rhombischen Oktaedern mit einem deutlichen Blätterdurchgang, MITSCHERLICH; in Rhombendodekaedern mit, wegen der krummen Fläche, ungenauen Winkeln, GAULTIER DE CLAUDEY u. BRUDANT (*Ann. Chim. Phys.* 33, 443). — Bleiweiß, auf Kupferblech, oder einer andern nicht reducirenden Unterlage durch die Löthrohrspitze geschmolzen, krystallisirt beim Erkalten schupplig, doch schießt meistens aus dem Innern eine  $\frac{1}{2}$  Linie lange Masse hervor, bald eine Seitige Pyramide, bald ein fast vollständiges Rhomboidaldodekaeder darstellend, in der Hitze hyacinthroth, dann schwefelgelb und durchscheinend, nach völligem Erkalten undurchsichtig und matt. Dieses Umschmelzen und Krystallisiren lässt sich oftmals wiederholen. MARX (*J. pr. Chem.* 3, 317).

— 2. Durch Schmelzen mit Kalihydrat. Schmelzt man 1 Th. Bleioxyd mit 4 bis 6 Th. Kalihydrat im Silbertiegel bei anfangender Glühhitze kürzere Zeit, und zieht die erkaltete Masse mit Wasser aus, so bleibt das Bleioxyd in Würfeln und quadratischen Tafeln. BACQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 51, 105). — 3. Durch Behandlung von Bleioxyd mit Kali- oder Natron-Lauge. — Aus der heils gesättigten und den Winter hindurch in einer verschlossenen Flasche sich selbst überlassenen Lösung des Bleioxyds in Natronlauge krystallisirt Bleioxyd in kleinen, weissen, durchscheinenden Rhombendodekaedern. HOUTON-LABILLARDIERE (*J. Pharm.* 3, 335). Die Krystalle sind Rhombenoktaeder, mit denselben Winkeln, wie die beim Schmelzen erhaltenen. MITSCHERLICH. Sättigt man kochende concentrirte Kalilauge mit Bleioxyd, so liefert sie beim Erkalten gelbe Schuppen, denen der Bleiglätte ähnlich; ist die Lauge weniger mit Bleioxyd gesättigt, oder hat sie den Ueberschuss desselben in Schuppen abgesetzt, so entstehen erst nach völligem Abkühlen rothe Schuppen, völlig in verdünnter Essigsäure löslich, also frei von Mennige; erhitzt man sie jedoch, so werden sie beim Erkalten gelb. Daher gibt es auch manche rothe Glätte, welche ganz frei von Mennige und Kupferoxydul ist. MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 451). — Kochende Natronlauge von 40 bis 41° B., mit Bleioxydhydrat gesättigt, liefert beim Erkalten rosenrothe Würfel von Bleioxyd. Dieselben geben ein pomeranzengelbes Pulver, dem der Bleiglätte ähnlich; sie werden bei ungefähr 400° schwarz, nehmen an Volum zu, verknistern unter Verlust von 0,1 Proc. Wasser, und färben sich, unter Beibehaltung ihrer Gestalt, bei dunkeln Glühen schwefelgelb. Im noch rothen Zustande lösen sie sich sehr schwer in verdünnter oder concentrirter Salpetersäure. CALVERT. — Kocht man Bleioxydhydrat mit weniger wässrigem Alkali, als zur Lösung nöthig ist, so verwandelt sich der ungelöst bleibende Theil in wasserfreies krystallisches Oxyd; die erhaltene Lösung liefert beim Abdampfen andere Krystalle des wasserfreien Oxyds, vom ersten durch leichtere Löslichkeit in, selbst verdünnten, Alkalien unterschieden. FREMY (*N. J. Pharm.* 3, 30). —

4. Durch Fällen eines Bleisalzes mit überschüssigem Alkali. Bleizuckerlösung, mit überschüssigem Ammoniak gemischt, liefert im Sonnenlicht nach einigen Tagen olivengrüne, sehr harte Krystalle von wasserfreiem Oxyd. TUNNERMANN (*Kunst. Arch.* 19, 389). BRENNES (*N. J. Pharm.* 4, 18) übersättigt die Bleizuckerlösung mit so viel Ammoniak, dass sich der Niederschlag wieder löst, filtrirt vom etwa entstandenen kohlensauren Bleioxyd ab, und lässt auf das Filtrat in einer verschlossenen Flasche das Sonnenlicht wirken. Nach einigen Stunden entstehen durchsichtige Krystalle, anfangs farblos, dann gelblich und gelbgrau. Ihr Pulver ist weiß, wird aber bei längerem Reiben dunkelbraunroth. — 4 Maafs bei 30° gesättigte wässrige Bleizuckerlösung, mit 100 Maafs kochendem Wasser, dann mit 45 Maafs wässrigem Ammoniak gemischt, setzt in  $\frac{1}{4}$  Minute viele sehr sarte, gelbweisse, silberglänzende, zu Büscheln vereinigte rhomboidale Blättchen ab, von den zu-

gleich niederfallenden schwerern Krystallkörnern von Oxydhydrat durch Schlämmen zu trennen, mit ausgekochtem Wasser zu waschen und im Vacuum zu trocknen. Dieselben verlieren beim Glühen kein Wasser, oder nur eine Spur unter Verkalstern, und bleiben durchsichtig. Man erhält sie ohne Beimengung von Hydrat, wenn man 100 Maafs gesättigte Lösung von drittel-essigsauerm Bleioxyd mit 50 Maafs Wasser zum Kochen erhitzt, hierzu ein Gemisch von 50 Maafs Wasser, welches 80° hat, und 8 M. wässrigem Ammoniak fügt, und das Gemenge im Wasserbade erhitzt. In 1 Minute scheiden sich die Krystalle des Oxyds ab, frei von Hydrat, welches wegen der höheren Temperatur nicht entsteht. PAYEN (*Ann. Chim. Phys.* 66, 51; auch *J. pr. Chem.* 13, 485). — Mischt man kochend die Lösungen von 1 At. Bleizucker und 1½ At. Kali in der 10fachen Wassermenge, so erhält man das Oxyd in zarten, metallglänzenden, rothgelben Flimmern. WINKELBLECH. — Wenn man zu starkem Kalkwasser, auf 66° erhitzt, unter Schütteln so lange Bleizuckerlösung tröpfelt, bis sich Krystallschuppen zeigen, und dann nur noch etwas mehr, so vermehren sich die Schuppen beim Erkalten rasch; nach dem Trocknen sind sie gelbweiss, silberglänzend, wie Talk anzufühlen, röthen sich zwar beim Glühen, ohne Gewichtsverlust, zeigen aber nach dem Erkalten die vorige Farbe, Form und Glanz. BRENDENCKE (*Repert.* 55, 318). — 5. Durch Zusammenstellen von Blei mit Wasser und Luft. Auf dem Boden eines mit Wasser gefüllten Bleigefässes bilden sich zuerst weisse Flocken von gewässertem halb-kohlensauren Bleioxyd, dann glänzende graue Krystalle von wasserfreiem Oxyd, theils schuppig, dem Glimmer ähnlich, theils in Rhombendodekaedern, mit Würfelflächen. Sie werden beim Erhitzen undurchsichtig und orange, ohne an Glanz und an Gewicht zu verlieren. YORKE (*Phil. Mag.* J. 5, 82).

Im amorphen Zustande erhält man das Bleioxyd, wenn man Bleioxydhydrat in schmelzendes Natronhydrat trägt, und nach dem Erkalten mit Wasser wäscht. Mennigrothe Masse, ein rothgelbes Pulver liefernd; färbt sich zwischen 300 und 400° braunroth und behält diese Farbe beim Erkalten; aber nach dem Erhitzen über 400° wird es beim Erkalten schwefelgelb. Es unterscheidet sich vom krystallisirten rothen Oxyd durch seine sehr leichte Löslichkeit in Säuren. CALVERT (*Compt. rend.* 16, 1361).

Gewöhnlich stellt sich das Bleioxyd als ein bald citronen-, bald röthlich-gelbes Pulver dar. Wohl als das Pulver des Oxyds in seinem gelben krystallisirten Zustande zu betrachten. Es färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen braunroth. Sein spec. Gew. beträgt 9,2092 KARSTEN, 9,277 HERAPATH; nach dem Schmelzen 9,50 P. BOULLAY. — Das Bleioxyd schmilzt beim Rothglühen und gesteht beim Erkalten zu einer aus Krystallschuppen bestehenden Masse, und zwar nach MARX unter Ausdehnung. Nur bei Gehalt an Kieselerde gesteht das Bleioxyd beim Erkalten zu einem Glase. FUCHS (*Schw.* 67, 429). Eine Spur Kieselerde, zum geschmolzenen Bleioxyd gefügt, macht es glasig. BIEWEND (*J. pr. Chem.* 23, 250). Eben so wirkt das Schmelzen im irdenen Tiegel. Das Glas hat 8,01 spec. Gew., LE ROYER u. DUMAS; es ist durchsichtig und gelb, oder bei Gegenwart von metallischem Blei [oder Suboxyd?] grün. PROUST. — Das Bleioxyd verflüchtigt sich in der Weissglühhitze, nach FOURNET (*Ann. Chim. Phys.* 55, 414) nicht so leicht, wie das metallische Blei. — Das Bleioxyd bläut nach BRENDENCKE geröthetes Lackmus.

			BRATHIER.	DÖBEREINER.	VAUQUELIN.	J. DAVY.		
Pb	104	92,957	93,3	93,02	93	92,85		
O	8	7,148	6,7	6,98	7	7,15		
PbO	112	100,00	100,0	100,00	100	100,00		
			BERZELIUS.	BUCHOLZ.	THOMMSDORFF.	PROUST.	THOMSON.	RICHTER.
Pb	92,828	92,59	91,01	91	90,5	88,5		
O	7,172	7,41	8,99	9	9,5	11,5		
	100,000	100,00	100,00	100	100,0	100,0		

(PbO = 1294,5 + 100 = 1394,5. BERZELIUS.)

**Zersetzungen.** 1. Durch Kohle (sehr leicht unter Aufschäumen auf der Kohle vor dem Löthrohr), durch Kohlenoxydgas und durch Wasserstoffgas in schwacher Glühhitze zu Metall. Das krystallische Oxyd, durch heißes Füllen von Bleizucker mit Kali erhalten, wird nicht weit über 100° durch Kohlenoxyd- oder Wasserstoff-Gas reducirt. WINKELBLECH. Das Wasserstoffgas erzeugt zuerst dunkelgraues Suboxyd, dann bei gelindem Glühen Blei. BERZELIUS. Die Reduction des Bleioxyds bei heftigem Glühen in Tiegeln (N. Gehl. 4, 98) ist vom eingedungenen Kohlenoxydgas abzuleiten. — Durch Kalium und Natrium etwas über dem Schmelzpunkte dieser Metalle, unter lebhafter Feuerentwicklung, zu Metall. Durch Antimon zu Metall. Durch Cyankalium zu cyansaurem Kali und Metall. LIEBIG. — 2. Durch Erhitzen mit Schwefel in schweflige Säure und ein Gemisch von Bleioxyd und Schwefelblei. — 3. Durch wässriges Chlor in Bleihyperoxyd und in Chlorblei.  $2\text{PbO} + \text{Cl} = \text{PbO}_2 + \text{PbCl}$ . Eben so durch Brom. LÖWIG. — 4. Bleioxyd, im Ueberschuss mit Schwefelmetallen zusammengesmolzen, zerstört sie theils unter Bildung von schwefelsaurem Salz, wie bei Baryum, theils unter Verflüchtigung von schwefliger Säure, wie bei den schweren Metallen; entweder vereinigt sich das Metall des Schwefelmetalls mit dem Blei, oder es schmilzt als Oxyd mit einem Theil des Bleioxyds zusammen, während sich reines Blei abscheidet; bei weniger Bleioxyd entsteht neben dem Blei auch Schwefelblei, und es bleibt ein Theil des andern Schwefelmetalls unzersetzt, welches mit dem erzeugten Metalloxyd und mit dem übrigen Bleioxyd zu einer Schlacke oder einem Glase zusammenschmilzt. BERTHIER. — 1 Th. Schwefelbaryum gibt mit 2 bis 4 Bleiglätte ohne Schmelzung eine schwarze Schlacke, aus Baryt und Bleioxyd, die sich durch Essigsäure ausziehen lassen, schwefelsaurem Baryt, Schwefelblei und metallischem Blei bestehend. Bei 30 Th. Glätte wird der Schwefel vollständig oxydirt, und bildet schwefelsauren Baryt. — 1 Th. Schwefelmangan mit 4 Glätte entwickelt ohne Schmelzung viel schweflige Säure und gibt eine schwarze Schlacke, deren unterer Theil Blei und Schwefelblei hält. Bei 6 Th. Glätte erfolgt teigartige Erweichung, und Bildung einer braunen, noch viel Schwefelmangan haltenden, Schlacke, unter Ausscheidung von 3,5 Th. sprödem Blei. Bei 20 Th. Glätte erhält man unter leichter Schmelzung ein hyacinthrothes Glas und 6,8 Th. ductiles Blei. Bei 30 Glätte scheiden sich 6,6 Th. Blei ab (also vollständige Oxydation des Schwefelmangans); darüber braunrothes Glas. — Dreifachschwefelarsen heftet mit Bleiglätte sehr schmelzbare Gemische; aber erst wenn die Glätte das 50 bis 60fache beträgt, wird aller Schwefel als schweflige Säure verflüchtigt. 52 Th. Operment mit 279 Th. Glätte liefert, ohne Ausscheidung von Blei, eine schwarze, metallglänzende Masse von körnigem Bruch. Bei 558 Th.

Glätte erhält man unter einer ähnlichen Schlacke 40 Th. ductiles, arsen-freies Blei. Bei 1028 Th. Glätte beträgt das ausgeschiedene Blei 300 Th., und die Schlacke ist dicht, schwarz und glänzend. Bei 1802 Th. Glätte erhält man 360 Th. Blei, nebst einer braunschwarzen durchscheinenden Schlacke. Bei 1678 Th. Glätte: 450 Th. Blei nebst hyacinth-rothem Glas. Bei 1860 Th. Glätte: 470 Th. Blei und blass hyacinthrothes Glas. Aber erst bei 3120 Th. Glätte ist die Schlacke der Bleiglätte ähnlich und ganz frei von Schwefelarsen. — *Dreifachschwefelantimon* hat grofse Neigung, mit Glätte zusammenzuschmelzen, und erst bei der 25fachen Menge von Glätte wird der Schwefel völlig oxydirt. 1 Th. Schwefelantimon mit 3,8 Th. Glätte liefert 0,8 Th. Blei und eine dichte schwarze, dünnflüssige Schlacke. Bei 6 Glätte: 0,9 Blei nebst gleicher Schlacke. Bei 10 Glätte: 1,6 Blei, mit einer Schlacke, die ganz die Beschaffenheit des Bleiabstrichs hat. Bei 140 Glätte: 5 Blei und hyacinthrothes Glas. Bei 250 Glätte: 6,7 Blei und eine der Glätte gleichende Masse. — 1 Th. *Schwefelwismuth* gibt mit 2,56 Th. Glätte eine Legirung von Blei und Wismuth und eine schwarze krystallischkörnige Schlacke. Bei 5,12 Glätte: 2,48 Legirung und eine dunkelgraue körnige Schlacke. Bei 10,24 Glätte: 3,95 Legirung, 24,5 Proc. Wismuth haltend, und eine grüngelbe, der Glätte ähnliche Masse. — 1 Th. *Schwefelzink* (Blende) wird mit 4,65 Th. Glätte teigig und liefert 2,4 sprödes Blei (Spuren von Zink und Schwefel haltend) und eine schwarze metallglänzende Schlacke, welche Schwefelblei hält. Bei 6,97 Glätte: 2,96 sprödes Blei und eine leichtflüssige, schwarze, undurchsichtige Schlacke. Bei 10 Glätte: 4,8 ductiles Blei und eine dunkelgraue Schlacke. Bei 25 Glätte: 6,5 reines Blei und gelbes durchscheinendes Glas. Bei diesem Verhältnis sind Zink und Schwefel völlig oxydirt. — 1 Th. *Zweifachschwefelzinn* mit 5 Th. Glätte liefert einen halbductilen Metallklumpen, Schwefelblei, Schwefelzinn und Metalloxyde haltend. Mit 12 Glätte: 3,6 Blei, und ein hyacinthrothes Glas. Mit 20 Glätte: 5,4 Blei und ein ähnliches Glas. Mit 30 bis 50 Glätte: 6 Blei und ein ähnliches Glas. *BEATHIE* (*Ann. Chim. Phys.* 39, 244).

*Verbindungen.* a. Mit Wasser. — a. *Bleioxydhydrat*. —

1. Blankes Blei, der Wirkung von reinem Wasser und kohlen-säurefreier Luft ausgesetzt, bildet weifse Flocken von Hydrat. *BONSDORFF*. — 2. Man tröpfelt Bleizuckerlösung in überschüssiges Ammoniak, bis der Niederschlag bleibend wird, wäscht aus und trocknet bei gelinder Wärme. *TÜNNERMANN* (*Kastn. Arch.* 19, 338). Auch dient drittel-essigsäures Bleioxyd. Der Niederschlag ist bei abgehaltener Luft zu waschen und im Vacuum bei 15° zu trocknen. *PAYEN* (*Ann. Chim. Phys.* 66, 49; auch *J. pr. Chem.* 13, 484). — 3. Man mischt 4 Maafs bei 30° mit Bleizucker gesättigtes Wasser mit 100 Maafs kochendem Wasser, und fügt dazu 46 M. wässriges Ammoniak. Neben den Krystallen des wasserfreien Oxyds (III, 104—5) scheiden sich schwere weifse Krystallkörner des Hydrats ab, durch Schlämmen zu trennen. *PAYEN*. — 4. Um grössere Krystalle zu erhalten, mischt man bei 25° 100 Maafs mit drittel-essigsäurem Bleioxyd gesättigtes Wasser, durch 60 Maafs ausgekochtes Wasser verdünnt, mit 4 M. Ammoniak, welche durch 60 Maafs ausgekochtes, dann abgekühltes Wasser verdünnt sind, und erhält das Gemisch längere Zeit bei 30°. Die Krystallisation beginnt in 1 Stunde und ist in 24 St. beendet. *PAYEN*. — 5. Man fällt Bleizucker oder ein anderes Bleisalz durch Kali oder Natron. *MITSCHELICH*. *MULDER* (*J. pr. Chem.* 10, 79) kocht den Niederschlag nach dem Abgiefen der Flüssigkeit noch längere Zeit

mit Kali, und trocknet bei 100°. — Nach WINKELBLECH fällt selbst überschüssiges Kali, auch in der Wärme, aus salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd kein Hydrat, sondern ein basisches Salz. — Das Bleioxydhydrat ist ein weißes Pulver. Unter dem Mikroskop betrachtet, besteht (1) aus wasserhellen 4seitigen Säulen, oder, bei der Fällung aus drittel-essigsurem Bleioxyd, aus Sternchen, durch Vereinigung von 4 Oktaedern gebildet; (2) aus kurzen 4seitigen Säulen, mit 4 Flächen zugespitzt; (3) aus regelmäßigen Oktaedern. PAYEN. Das Hydrat bläut geröthetes Lackmuspapier. BERZELIUS (*Pogg.* 25, 396). Es behält noch etwas über 100° sein Wasser und seine Farbe. MITSCHERLICH. Nach TÖNNERMANN färbt es sich unter 100° braungelb. Bei 130° fängt es an sein Wasser zu verlieren, was bei 145° völlig entweicht, ganz frei von Essigsäure, und es bleibt reines Oxyd. PAYEN (*J. pr. Chem.* 17, 197). Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird es entwässert. BÖTTGER.

			TÖNNERMANN. (2)	MITSCHERLICH. (5)	PAYEN. (2-4)	MULDER. (5)
3PbO	336	97,39	98,07	98,5	97,85	97,31
HO	9	2,61	2,93	2,5	2,65	2,69
3PbO, HO	345	100,00	100,00	100,0	100,00	100,00

β. *Wässriges Bleioxyd.* — 1. Blankes Blei, mit Wasser und kohlensäurefreier Luft in Berührung, liefert eine Lösung von Bleioxyd, welche Lackmus bläut, Curcuma schwach röthet, durch Hydrothion gebräunt und durch Schwefelsäure und mehrere Salze weiß gefällt wird. — Ausgekochtes Wasser löst bei abgehaltener Luft kein Blei; mit Luft geschütteltes beladet sich schon in 8 Stunden mit Bleioxyd, welches  $\frac{1}{10000}$  bis  $\frac{1}{12000}$  beträgt, röthet dann schwach Curcuma und bläut Lackmus, trübt sich beim Schütteln in einer halb damit gefüllten Flasche, so wie beim Kochen; gibt im galvanischen Strom am -Pol Blei, am +Pol Bleihyperoxyd; gibt mit Hydrothion einen braunschwarzen Niederschlag; trübt sich sogleich mit Kohlensäure (die Trübung verschwindet bei überschüssiger Kohlensäure), Schwefelsäure und saurem schwefelsauren Kali oder Natron, langsamer mit einfach-saurem; trübt sich mit Gyps, Kochsalz und langsam mit Salpeter; gibt mit Iodkalium eine weißse Trübung, welche durch wenig sehr verdünnte Salzsäure gelb wird, mit gelbem Niederschlag; gibt mit chromsaurem Kali erst bei Zusatz von Essigsäure einen gelben Niederschlag. Auch reineres Quellwasser, welches in 2 Pfund nur  $\frac{1}{4}$  Gran Salze und keine Kohlensäure hält, durch eine 150 Fufs lange Bleiröhre geleitet, löst so viel Blei auf, dass es sich mit Hydrothion bräunt. Ist ein blanker eiserner Nagel durch eine Bleiplatte getrieben, so bildet sich auf ihr in lufthaltendem Wasser viel weißse krystallische Substanz, das Wasser beladet sich mit Bleioxyd, und der Nagel rostet nahe am Blei gar nicht, und entfernter davon viel weniger, als ein anderer Nagel, für sich in lufthaltendes Wasser gebracht. PH. YORCK (*Phil. Mag.* J. 5, 89; *Ausz. Pogg.* 33, 110). — Destillirtes Wasser, mit Blei und kohlensäurefreier Luft zusammengestellt, löst  $\frac{1}{10000}$  Bleioxyd auf, reagirt alkalisch und trübt sich an freier Luft durch Bildung von gewässertem halb-kohlensauren Bleioxyd. BONSPORFF (*Pogg.* 41, 306). — WETZLAR fand das mit Blei zusammengestellte lufthaltige Wasser zwar durch Hydrothion sehr schwach fällbar, aber nicht alkalisch. — Kleine Mengen von Kohlensäure, Schwefelsäure und verschiedenen Salzen im Wasser hindern die Lösung von Blei-

oxyd, oder machen sie viel geringer. — Dieses fand zuerst MONVRAU. — 1 Maafs Wasser, mit  $\frac{1}{2}$  M. kohlen-saurem Gas beladen, löst nur eine Spur Bleioxyd, als kohlen-saures, durch Hydrothion erkennbar, und das Blei bleibt ganz blank; nach dem Auskochen wirkt dieses Wasser bei Luftzutritt wieder auflösend. Quellwasser, welches in 10 Pfund 1,21 Gran Chlornatrium und Chlorcalcium hält, nebst 6,4 Gr. kohlen-saurem Kalk, in überschüssiger Kohlensäure gelöst, überzieht das Blei mit wenig bräunlichem Oxyd, löst aber kein Blei auf. YONKE. — Wasser, welches schwefelsaures Kali, Kochsalz oder Salpeter hält; mit Blei und Luft in Berührung, nimmt nur eine, durch Hydrothion zu erkennende, Spur von Bleioxyd auf. WETZLAR. — Je reiner ein Quellwasser ist, desto mehr löst es Blei, desto weniger dienen Bleiröhren zu seiner Leitung. Nur wenn das Blei in einem Quellwasser in 24 Stunden nicht anläuft, sind vielleicht Bleiröhren zulässig. Für Wasser, welches weniger als  $\frac{1}{4000}$  Salze hält, passen keine Bleiröhren. Beträgt die Menge der Salze mehr, und sind dieses vorzüglich kohlen- und schwefel-saure, so können Bleiröhren angewandt werden; sind es aber vorzüglich Chlor-metalle, so ist selbst  $\frac{1}{4000}$  derselben im Wasser nicht hinreichend, um die Lösung von Blei zu hindern. CHRISTISON (*Phil. Mag. J.* 21, 158). — 2. Bleioxyd löst sich in Wasser zu derselben Flüssigkeit. SCHUELE (*Opusc.* 2, 283) erhielt durch Schütteln von Wasser mit Bleiglätte in verschlossenen Gefäßen in einigen Tagen eine durch Kohlensäure und Schwefelsäure fällbare Lösung. — Durch Glühen des salpetersauren Salzes erhaltenes Bleioxyd, mit Wasser geschüttelt, liefert ein Filtrat, welches schwach süßlich-herb schmeckt, Lackmus bläut, und durch Kohlensäure, Schwefelsäure, schwefelsaure Salze, Kochsalz und Salpeter getrübt wird; doch bleibt hierbei noch etwas Bleioxyd gelöst, denn das Filtrat bräunt sich noch mit Hydrothion. WETZLAR (*Schw.* 54, 324).

Die Löslichkeit des reinen Bleioxyds in Wasser läugnen: TUNNEMANN (*Kastn. Arch.* 19, 389), BRÄNDECKE (*Repert.* 53, 155 u. 818), SIBOLD (*Repert.* 53, 174), HEMBERGER (*Repert.* 55, 55). Das Abweichende der von ihnen erhaltenen Ergebnisse scheint darin zu suchen zu sein, dass sie das mit Blei oder Bleioxyd oder Bleioxydhydrat zusammengestellte Wasser meistens der freien Luft darboten, und dass sie es, zum Theil durch 2- und 4-fache Filter, bei offenem Luftzutritt seiheten. Di} Kohlensäure der Luft konnte das anfangs gelöste Bleioxyd fällen.

b. Mit Säuren zu *Bleioxydsalzen*. Die Affinität des Oxyds zu den Säuren ist beträchtlich. Die Bleioxydsalze sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist, und von grossem spec. Gewicht. Die in Wasser löslichen schmecken schrumpfend süß und röthen Lackmus. Sie halten die Glühhitze aus, wenn die Säure nicht sehr flüchtig, oder zersetzbar ist. Sie geben, auf der Kohle vor dem Löthrohre mit kohlen-saurem Natron erhitzt, ein Bleikorn. Ihre wässrige Lösung wird in metallischen Dendriten, als *Bleibaum*, *Arbor Saturni*, gefällt durch Zink, Kadmium, Zinn und langsam durch Eisen. Zink und Kadmium wirken rasch und vollständig. Aus der Lösung des Bleizuckers in Weingeist schlägt jedoch das Zink kein Blei nieder. Zinn hört zu wirken auf, sobald es sich mit Blei überzogen hat; bei Anwendung von salpetersaurem Bleioxyd fällt hierauf Zinnoxid mit basisch-salpetersaurem Bleioxyd nieder. Eisen fällt den Bleizucker (nach den Bleiessig, PAYEN, *Ann. Chim. Phys.* 54, 278), jedoch erst nach einiger Zeit, bei Luftzutritt, und kann dann große Bleikrystalle liefern; auf salpetersaures Bleioxyd wirkt Eisen nur unter denselben Umständen, wie auf Zinnoxidsalze (III, 66). Mangan fällt aus Bleizucker ein braunes Pulver. FISCHER (*Gib.* 72, 289; *Pogg.* 9, 262; 10, 608). —



Das Bleioxyd muss in der Lösung des salpetersauren Bleioxyds  $\frac{1}{30000}$  betragen, wenn sich die Reduction durch Zink noch soll wahrnehmen lassen. HARTING. Bleizucker, in 100 bis 500 Th. Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, wird bei abgehaltener Luft durch Kupfer nicht gefällt, welches in der Siedhitze nur einige Flecken bekommt; aber bei Luftzutritt schlägt sich Blei als schwarzes Pulver nieder. REINSCH (*J. pr. Chem.* 24, 248). — Phosphorwasserstoffgas fällt aus den Bleisalzen langsam braunes Phosphorblei. H. ROSE. — Hydrothion schlägt aus ihnen schwarzes Schwefelblei nieder, und färbt sie bei grosser Verdünnung braun. Die Gränze der Bräunung findet statt, wenn 1 Th. salpetersaures Bleioxyd in 100000 Th. Wasser gelöst ist, PFAFF; wenn 1 Th. Blei (als salpetersaures Bleioxyd) in 200000 Th. Wasser gelöst ist, LASSAIGNE; wenn 1 Th. Bleioxyd (als salpetersaures Bleioxyd) in 350000 Wasser gelöst ist, HARTING. — Hält die Lösung des Bleisalzes freie Salzsäure, so ist der Niederschlag roth oder gelb, und bei noch mehr Salzsäure bleibt er aus. Die Lösung von 1 Th. Bleizucker in 200 Th. Wasser, mit 5 Th. Salzsäure von 1,168 spec. Gew. versetzt, gibt mit Hydrothiongas einen braunen, sich bald schwärzenden Niederschlag; bei 10 Salzsäure sogleich einen rothen Niederschlag, der bald braun, dann schwarz wird; bei 20 Salzsäure allmählig einen kermesinrothen Niederschlag, der seine Farbe behält und aus Schwefelblei und Chlorblei besteht; und bei 60 bis 50 Salzsäure erst nach dem Zufügen von mehr Wasser einen schwachen Niederschlag. REINSCH (*J. pr. Chem.* 18, 190). Die Lösung von 1 Th. Bleizucker in 112 Th. Wasser, mit 14 Salzsäure versetzt, liefert einen gelben Niederschlag. REINSCH (*Repert.* 56, 188). Mit viel Salzsäure vermischtes Hydrothionwasser gibt mit Bleisalzen einen rothen, sich bald schwärzenden Niederschlag. H. ROSE. — Mit einem Bleisalze getränktes Papier schwärzt sich nach völligem Trocknen nicht durch Hydrothiongas. PARNELL (*J. pr. Chem.* 26, 190). — Auch wässrige Hydrothionalkalien fallen aus Bleisalzen schwarzes Schwefelblei, im Ueberschuss der Hydrothionalkalien nicht löslich. — Schwefelcadmium, so wie gewässertes Schwefel-Mangan, -Eisen, -Kobalt oder -Nickel, fallen ebenfalls Schwefelblei. ANTHON. — Hydriod und Iodkalium fallen bei nicht zu grosser Verdünnung pomeranzengelbes Iodblei, in einem grossen Ueberschuss des Iodkaliums löslich. — Bromkalium fällt die Bleisalze weifs. BALARD. — Salzsäure und ihre Salze fallen nur aus den concentrirteren Bleilösungen Chlorblei, als weisses, in viel Wasser, so wie in Kali lösliches Krystallpulver. 1 Th. salpetersaures Bleioxyd darf höchstens in 100 Th. Wasser gelöst sein, wenn noch Fällung erfolgen soll. PFAFF. — Brom färbt die Bleisalze gelbbraun, und fällt schon in geringer Menge angewandt, beim Erwärmen gelbbraunes Bleihyperoxyd [mit Bromblei?]. SIMON. — Chlorwasser bewirkt erst bei grösseren Mengen und beim Erwärmen die Fällung von braunem Bleihyperoxyd; ein wässriges Gemisch von Chlor und Brom bewirkt die Fällung sogleich. SIMON. Chlornatron gibt einen rothgelben Niederschlag von Bleisesquioxid, welcher beim Erwärmen zu braunem Hyperoxyd wird. WINKELBLECH. — Ammoniak gibt mit Bleioxydsalzen einen weissen Niederschlag, welcher entweder ein basisches Salz oder Hydrat ist, und sich in überschüssigem Ammoniak nicht löst. — Kali fällt weisses Bleioxydhydrat, im grossen Ueberschusse des

**Kalfe**, besonders beim Erwärmen, löslich. — Kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron (das zweifach-saure unter Aufbrausen) fällt weißes kohlensaures Bleioxyd, nicht im Ueberschuss des Fällungsmittels, aber in Kalilauge löslich. Ist 1 Th. Blei (als salpetersaures Bleioxyd) in 50000 Th. Wasser gelöst, so wird es durch kohlensaures Natron noch schwach milchig; bei 100000 Th. Wasser zeigt sich Opalisiren nach 5, und bei 200000 Wasser nach 10 Minuten. **LASSAIGNE**. — Phosphorsaures Natron gibt einen weissen, in Kali löslichen Niederschlag. — Schwefelsäure und ihre Salze fallen weißes, feinpulvriges schwefelsaures Bleioxyd. Dasselbe löst sich nicht in kalten verdünnten Säuren; durch die Schwärzung mit Hydrothionammoniak unterscheidet es sich vom schwefelsauren Baryt. Auch aus der Lösung in überschüssiger verdünnter Salz- oder Salpeter-Säure wird, wenn man viel Schwefelsäure zufügt, das Bleioxyd vollständig gefällt. **WACKENRODER** (*Repert.* 46, 225). 1 Th. Bleioxyd (als salpetersaures) in 20000 Wasser gelöst, wird durch überschüssige Schwefelsäure noch eben angezeigt. **PFAFF**, **HARTING** (*J. pr. Chem.* 22, 51); 1 Th. Blei (als salpetersaures) in 25000 Th. Wasser gibt mit schwefelsaurem Natron erst nach  $\frac{1}{4}$  Stunde Opalisiren. **LASSAIGNE** (*J. Chim. med.* 8, 581). — Chromsaures Kali fällt aus Bleisalzen gelbes chromsaures Bleioxyd. Dasselbe löst sich nicht in verdünnter Salpetersäure; es röthet sich bei der Digestion mit Ammoniak; ein basisches Bleisalz gibt einen gelbrothen Niederschlag. Die Gränze der Reaction zeigt sich bei 1 Th. Bleioxyd, als salpetersaures in 70000 Th. Wasser gelöst. **HARTING**. — Arsensaures Natron fällt weißes arsensaures Bleioxyd. — Kleesäure und kleesaures Alkali fallen weißes kleesaures Bleioxyd. Die Fällung durch kleesaure Alkalien erfolgt bis zu 100000facher Verdünnung. **PFAFF**. Sie erfolgt durch Kleesäure auch aus Lösungen mit überschüssiger Säure, wenn sie verdünnt sind. **WACKENRODER**. — Galläpfeltinctur gibt einen strohgelben Niederschlag, und Einfach-Cyaneisenkalium einen weissen. Bis zu 8000facher Verdünnung. **PFAFF**. — Bromsaures und chloresäures Kali, so wie Anderthalb-Cyaneisenkalium, fallen nicht die Bleisalze. — Die nicht in Wasser löslichen Bleisalze lösen sich grösstentheils in Salpetersäure. Das kohlensaure, phosphorsaure und schwefelsaure Bleioxyd löst sich auch in kalter Salmiaklösung. **BRETT**.

c. Mit einigen Salzbasen. Die auf trockenem Wege dargestellten Verbindungen erscheinen bisweilen glasartig. Aus den wässrigen Lösungen der Bleioxyd-Alkalien fällt Zink das Blei metallisch.

d. Mit Chlorblei.

e. Mit Harz, Stärkmehl, Gummi, Zucker und einigen andern nicht sauren organischen Substanzen.

## B. Bleihyperoxydul. $\text{Pb}^2\text{O}^4 = 2\text{PbO}, \text{PbO}^2$ .

**Roths Bleioxyd, Mennige, Minium, Dutoxyde de Plomb**. — Findet sich natürlich; oft noch in der Form des weissen Bleispaths, aus welchem es sich bildete. — **Bildung**. 1. Bei längerem dunklen Glühen des Bleioxyds an der Luft. — Auch wenn man Bleispäne, auf Wasser gestreut, lose bedeckt Monate lang hinstellt, entsteht, nach vorausgegangener Bildung von Hydrat, wässrigem Bleioxyd und gewässertem halb-kohlensauren Bleioxyd, Mennige, besonders auf den

der Luft ausgesetzten Flächen des Blei's; eben so zögen sich Zeichnungen mit Blei auf Papier nach 20 Jahren geröthet. v. BONDORFF.

**Darstellung im Großen.** Man erhält entweder auf dem flachen Herde des Flammofens, oder in horizontalliegenden Krügen mit weiter, aus den Seitenwandungen des Ofens ragender Mündung, unter öfterem Umrühren, 24 Stunden lang und länger feingepulvertes Massicot (oder Bleiglätte) in einer höchstens bis zum dunkeln Glühen steigenden Hitze. — Die Bleiglätte ist zu dicht und oxydirt sich sehr unvollkommen; auch das Massicot zeigt sich selbst nach 8 Feuern, je zu 24 Stunden, noch lange nicht vollständig in Mennige verwandelt; das zartere, durch Erhitzen des Bleiweisses erhaltene, Oxyd oxydirt sich viel schneller und vollständiger. — Mennige, aus Massicot durch 1 Feuer von 24 Stunden dargestellt, hält 8,36 Proc. Sauerstoff, entwickelt beim Glühen 1,17 Proc. Sauerstoffgas, hält an wirklicher Mennige 50 Proc., und liefert bei der Behandlung mit Salpetersäure 17,4 Proc. braunes Bleihyperoxyd; — nach 2 Feuern betragen diese Mengen: 8,30; 1,22; 52,1 und 18,2; — nach 3 Feuern: 8,43; 1,36; 58,1 und 20,3; — nach 4 Feuern: 8,56; 1,50; 64,1 und 22,4; — nach 5 Feuern: 8,61; 1,05; 66,2 und 23,1; — und nach 8 Feuern: 8,79; 1,75; 74,8 und 26,0. — Mennige dagegen, aus Bleiweiss durch 8 Feuer dargestellt, hält 9,24 Proc. Sauerstoff, entwickelt 2,28 Proc. Sauerstoffgas, hält 95,3 wirkliche Mennige und liefert mit Salpetersäure 33,2 Proc. Hyperoxyd. Wird diese noch in einem Strom von Sauerstoffgas mässig erhitzt, so entwickelt sie beim Glühen 2,40 Proc. Sauerstoffgas. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 49, 398).

Um die künstliche Mennige vom beigemengten gelben Bleioxyd zu befreien, digerirt sie DUMAS wiederholt mit Bleizuckerlösung; BERZELIUS und DALTON empfehlen Behandlung mit kalter, sehr verdünnter Essigsäure, und zwar PHILLIPS auf 100 Th. Mennige höchstens 144 Th. starke Essigsäure, mit viel Wasser verdünnt, indem bei mehr Säure Bildung von braunem Hyperoxyd erfolgt. Diese tritt jedoch nach DUMAS bei der Reinigung auch durch die verdünnteste Essigsäure jedesmal ein, noch ehe alles freie Oxyd entzogen ist.

Außerdem hält die künstliche Mennige alle die fremdartigen Metalloxyde, wie Kupferoxyd, Eisenoxyd, Silberoxyd, welche das angewandte Massicot oder die Glätte verunreinigten. — Auch ist die Mennige oft mit Eisenoxyd, rothem Bolus und Ziegelmehl verfälscht. Diese Körper bleiben beim Auflösen in warmer verdünnter Salpetersäure, welcher etwas Zucker beigesetzt ist, zurück; aus dem Rückstand zieht kochende Salzsäure das Eisenoxyd aus. Beim Glühen einer solchen Mennige bleibt ein Gemenge von gelbem Bleioxyd und den rothen Beimengungen.

Im Kleinen lässt sich die Mennige nach folgenden Weisen erhalten: 1. Beim Erhitzen von 4 Th., durch Erhitzen des Bleiweisses erhaltenem, Bleioxyd mit 1 Th. chloresaurom Kali und 8 Th. Salpeter (welcher nur zur Flüssigmachung dient, und dadurch chloresaurom Kali erspart) in einem Silber- oder Platin-Tiegel erhält man zuerst Bleihyperoxyd; dieses geht aber bei weiterem Erhitzen bis zum Dunkelrothglühen, unter Abnahme des Aufblähens und unter Verdickung der Masse, in Mennige über. Fängt diese am Rande des Tiegels sich zu zersetzen an, so lässt man die Masse erkalten, und kocht die Mennige mit kalihaltigem Wasser aus. — 2. Man kocht Bleihyperoxyd mit wässrigem Bleioxyd-Kali, oder 1 Th. Hyperoxyd mit 5 salpetersaurom Bleioxyd und so viel wässrigem Kali oder Natron, dass sich das gefällte Bleioxydhydrat wieder löst, bis ein braunrothes Gemeng von Mennige mit wenig Hyperoxyd entstanden ist, und digerirt dieses nach dem Waschen mit verdünnter Kleesäure, welche das Hyperoxyd zerstört, ohne auf die Mennige einzuwirken. [Hier kann sich kleesaurom Bleioxyd beimengen.] Auf diese

Art wird eine dunkler rothe Mennige erhalten, die aber beim Reiben mit Wasser heller wird, und dieselbe Zusammensetzung hat. LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* 75, 108; auch *J. pr. Chem.* 32, 38).

Scharlachrothes, krystallisch-körniges Pulver, bei jedesmaligem Erhitzen sich erst schöner roth, dann violett färbend. Spec. Gew. 8,62 KARSTEN, 8,94 MUSCHENBROEK, 9,082 HERAPATH.

			THOMSON.	BERZELIUS.	DUMAS.	VAUQUELIN.
8 Pb	312	90,7	88	90	90,63	91
4 O	32	9,3	12	10	9,37	9
Pb <sup>3</sup> O <sup>4</sup>	344	100,0	100	100	100,00	100
Oder:				Oder:		
2 PbO	224	65,12		PbO	112	32,56
PbO <sup>2</sup>	120	34,88		Pb <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	232	67,44
2 PbO, PbO <sup>2</sup>	344	100,00		PbO, Pb <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	344	100,00

**Zersetzungen.** 1. Durch stärkere Glühhitze in geschmolzenes gelbes Oxyd und in (2,4 Proc. DUMAS) Sauerstoffgas. — 2. Durch viele oxydirbare Körper bei verschiedenen Temperaturen in gelbes Oxyd. Durch wässrige schweflige und Untersalpeter-Säure bei gewöhnlicher Temperatur zu schwefel- oder salpetersaurem Oxyd; in der Kälte wirkt die schweflige Säure sehr langsam, beim Erwärmen rasch. Durch salzsaures Zinnoxidul unter einer Temperaturerhöhung von 13° in ein weißes Gemeng von Chlorblei und Zinnoxid, A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 23, 84); auch durch Kochen mit Zuckerlösung. — 3. Durch erhitztes Vitriolöl in schwefelsaures Oxyd und Sauerstoffgas. — 4. Durch Salpetersäure, verdünnte Schwefelsäure, und auch durch schwächere Säuren, wie Essigsäure, in Oxydsalz und Hyperoxyd. Mit wenig concentrirter Essigsäure bildet die Mennige eine weisse Masse, die sich in mehr Säure zu einer farblosen Flüssigkeit löst, aus welcher sich allmählig das Hyperoxyd ausscheidet. BERZELIUS. Bei der Behandlung käuflicher Mennige mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte erhielt LONGCHAMP (*Ann. Chim. Phys.* 34, 105) 16,66 Proc. Hyperoxyd, und bei 80° 16,3 Proc.; aus in schönen Blättchen krystallisirter Mennige erhielt HOUTON-LABILLARDIERE (*Ann. Chim. Phys.* 35, 96) mit Salpetersäure 25 Proc. Hyperoxyd; PHILLIPS (*Phil. Mag. J.* 3, 125) erhielt beim Erwärmen käuflicher Mennige mit verdünnter Salpetersäure 24,8, und beim Kochen mit mässig starker Essigsäure 25,8 Proc. Hyperoxyd; aber die durch verdünnte kalte Essigsäure gereinigte Mennige gab ihm mit Salpetersäure 34 Proc. Die Ergebnisse von DUMAS s. (III, 112). Beim Erwärmen der Salpetersäure wird etwas braunes Oxyd zerstört, und zum Theil mit violetter Farbe gelöst. LEVOL. — 5. Durch wenig Salzsäure in Chlorblei, Hyperoxyd und Wasser,  $Pb^3O^4 + 2HCl = 2PbCl + PbO^2 + 2HO$ ; durch mehr Salzsäure in Chlorblei, Chlorgas und Wasser,  $Pb^3O^4 + 4HCl = 3PbCl + Cl + 4HO$ . — 6. Durch wässriges Chlor in Chlorblei und Hyperoxyd,  $Pb^3O^4 + Cl = PbCl + 2PbO^2$ . Eben so durch wässriges Brom. LÖWIG. — Die Mennige wird nicht zersetzt durch salpetersaures Quecksilberoxydul und Kleesäure. LEVOL.

#### C. Bleisquoxyd? Pb<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.

Chlornatron fällt aus Bleisalzen ein rothgelbes Gemeng von Bleisquoxyd und Chlorblei, welches sich beim Erwärmen oder längeren Gmelin, *Chemie B. III.*

Stehen durch Bildung von Hyperoxyd bräunt. Um das Oxyd frei von Chlorblei zu erhalten, übersättigt man salpetersaures Bleioxyd mit Kali, bis zur Wiederauflösung des Niederschlags, und fällt durch Chlornatron; oder man löst den durch etwas überschüssiges Kali aus Bleizucker erhaltenen Niederschlag, nach dem Abgießen der Flüssigkeit, in Kalilauge, und versetzt die klare Lösung mit Chlornatron. — Der gelbe Niederschlag liefert beim Auswaschen und Trocknen ein rothgelbes, zartes, nicht krystallisches Pulver. — Dasselbe hält etwas hygroskopisches Wasser fest gebunden, welches beim Trocknen über Vitriolöl erst in der Wärme allmählig entweicht. Es zerfällt beim Glühen in 3,4685 Proc. Sauerstoffgas und 96,5315 Bleioxyd. Es wird durch Klee- und Ameisen-Säure unter Wärmeentwicklung zu Oxyd reducirt. Es zerfällt mit Salpeter-, Schwefel-, Kieselfluss- und Essig-Säure, meist schon ohne Erwärmung, in Oxydsalz und Hyperoxyd. Es löst sich in kalter Salzsäure zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher es Alkalien wieder fallen, welche jedoch in einigen Minuten in Chlorblei und Chlor zerfällt. WINKELBLECH.

WINKELBLECH.			
2 Pb	208	89,66	89,64
3 O	24	10,34	10,36
Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	232	100,00	100,00

#### D. Bleihyperoxyd.

*Braunes Bleioxyd, Tritoxyde de Plomb.* — Von KURELLA UND SCHERLE entdeckt. — Kommt natürlich vor als *Schwerbleierz.* — *Bildung und Darstellung.* 1. Gelöste Bleisalze setzen an den + Polar-drath Hyperoxyd in Krystallschuppen ab. (1, 410.) Der Absatz des Hyperoxyds erfolgt bis zu 12000facher Verdünnung des Bleisalzes. FISCHER (Kastn. Arch. 16, 219). — 2. Bei der Behandlung von gelbem Bleioxyd mit wässrigem Chlor, VAUQUELIN, oder wässrigem Brom, oder wässriger unterchloriger Säure, BALARD. — 3. Verdünnter Bleiessig, mit wässriger unterchloriger Säure gemischt, setzt sehr fein vertheiltes Hyperoxyd ab. PELOUZE. — 4. Beim Erhitzen wässriger Bleisalze mit Chlornatron. Man fügt zu kochender Bleizuckerlösung so lange Chlornatron, als ein Niederschlag entsteht, decanthirt und zieht durch kochende verdünnte Salpetersäure das mit niedergefallene Chlorblei aus. Das so erhaltene Hyperoxyd ist etwas heller, als das gewöhnliche, hat aber dieselbe Zusammensetzung und hält kein Wasser. WINKELBLECH. — 5. Beim Schmelzen von Bleioxyd mit chlorsaurem Kali. GÖBEL (Schw. 67, 77), LIEBIG u. WÖHLER (Pogg. 24, 172). Man schmelze im Platin- oder Silber-Tiegel 4 Th. Bleioxyd (durch Erhitzen von Bleiweiß erhalten) mit 1 Th. chlorsaurem Kali und 8 Salpeter, bis die Masse gleichförmig schwarz ist, was mit dem Eintritt der vollkommenen Schmelzung zu erfolgen pflegt, wasche den Rückstand gut mit Wasser aus, und behandle ihn noch mit verdünnter Salpetersäure. Mennige, statt Bleioxyd, liefert kein Hyperoxyd. LEVOL (Ann. Chim. Phys. 75, 106). — 6. Bleiglatte, im Platintiegel erhitzt, zerfällt in Hyperoxyd und Platinblei. CHEVREUL (Ann. Chim. Phys. 80, 315; auch Güb. 51, 115). — 7. Beim Behandeln von Mennige mit wässrigem Chlor. Man leitet durch in Wasser vertheilte Mennige unter Schütteln Chlorgas, so lange es verschluckt wird, und befreit das Hyperoxyd durch anhaltendes Auswaschen mit kochendem Wasser vom Chlorblei. — 8. Beim Behandeln der Mennige mit Salpetersäure, welche Bleioxyd auszieht. Nach hinreichendem Kochen mit überschüssiger

verdünnter Salpetersäure wird das Hyperoxyd gewaschen. — 9. Beim Schmelzen von Mennige mit Kalihydrat. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 51, 104). Ohne Zweifel zieht das Kali Bleioxyd aus. Schon BERNHOLTER (*Statique chim.* 2, 377) bemerkte, dass die Mennige beim Glühen mit Kalihydrat kein Sauerstoffgas entwickelt.

Das natürliche Hyperoxyd erscheint in 6seitigen Säulen mit 6seitigen Pyramiden beendigt, von 9,392 bis 9,448 spec. Gew., eisenschwarz, metallisch-demantglänzend, und von braunem Pulver. BREITHAUP (*J. pr. Chem.* 10, 508). Das künstliche erscheint nach (9) in braunen 6seitigen Tafeln von gelbem Reflex, nach (1) in feinen Krystallschuppen, gewöhnlich als Pulver von schwarzrothbrauner Farbe. Spec. Gew. des künstlichen 8,903 HERAPATH, 8,933 KARSTEN, 9,190 P. BOULLAY.

PLATTNER. BERZELIUS. THOMSON. VAUQUELIN  
natürl.

Pb	104	86,66 ..	86,2	86,51	80	79
Zn	16	13,33 ..	13,8	13,49	20	21
PbO <sub>2</sub>	120	100,00	100,0	100,00	100	100

**Zersetzungen.** 1. Durch Licht in Sauerstoffgas und Mennige; dessgl. durch gelindes Erhitzen; durch stärkeres in Sauerstoffgas und geschmolzenes gelbes Oxyd. — 2. Tritt an viele Stoffe Sauerstoff ab, zum Theil unter Feuerentwicklung. Mit  $\frac{1}{2}$  Th. Schwefel zusammengerieben, entzündet es denselben mit glänzender Flamme, unter Bildung von Schwefelblei, VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 62, 321); ein Gemenge von 2 Th. Hyperoxyd und 1 Schwefel entzündet sich durch Vitriolöl; enthält das Gemenge zugleich Phosphor, so erfolgt beim Reiben heftige Explosion, GRINDEL (*Schw.* 15, 478). Mit wässriger unterphosphoriger Säure bildet es phosphorigsaures Bleioxyd. WURTZ. In schwefelsaurem Gase wird es bei gewöhnlicher Temperatur rothglühend und verwandelt sich in schwefelsaures Bleioxyd, A. VOGEL (*Kunst. Arch.* 4, 434); mit wässriger schwefliger Säure verwandelt es sich ebenfalls in schwefelsaures Bleioxyd; in der Kälte sehr langsam, beim Erwärmen schneller. In Untersalpetersäure löst es sich als salpetersaures Bleioxyd. Mit salzsaurem Zinnoxidul zersetzt es sich wie die Mennige. A. VOGEL. In salpetersaurem Quecksilberoxydul löst es sich völlig zu salpetersaurem Quecksilberoxyd und Bleioxyd. LAVOIS. — Mit gleichviel krystallisirter Kleeensäure zusammengerieben, zersetzt es sich ohne Entzündung in Wasserdampf, kohlenstoffgas und kohlenstoffsaures Bleioxyd. Es erglüht beim Zusammenreiben mit  $\frac{1}{2}$  Th. Traubensäure, Gerbstoff oder gemeinem Zucker, oder mit  $\frac{1}{2}$  Th. Weinsäure, Gallussäure, Krümelzucker oder Mannazucker. BÖTTGER. Auch wird es nach A. VOGEL, beim Erhitzen mit Terpentinöl oder Zuckerlösung zu Bleioxyd. — 3. Durch erhitztes Vitriolöl in Sauerstoffgas und in schwefelsaures Oxyd. — 4. Durch wässrige unterchlorige Säure in Sauerstoffgas (mit wenig Chlorgas) und in Chlorblei. BALARD. — 5. Durch wässriges Hydriod-, Hydrobrom-, Hydrochlor- oder Hydrocyan in Wasser, Iod-, Brom-, Chlor- oder Cyan-Blei und freies Iod, Brom, Chlor oder Cyan. z. B.  $PbO_2 + 2HCl = PbCl + 2HO + Cl$ .

**Verbindungen.** Das Hyperoxyd geht mit mehreren Salzbasen Verbindungen ein, in welchen es eine Säure vertritt, und die man daher *bleisaure Salze*, *Plombates*, nennen kann. Die Verbindungen werden durch Glühen des Hyperoxyds mit

Salzbasen dargestellt. s. *bleisaures Kali*. Demgemäss ist die Men-  
nige bleisaures Bleioxyd. FREMY (*Compt. rend.* 15, 1109; auch *N. J.*  
*Pharm.* 3, 30).

### Blei und Kohlenstoff.

**A. Kohlenstoff-Blei?** — a. Durch Glühen des wein- oder essig-  
sauren Bleioxyds bei abgehaltener Luft erhält man eine kohlige Sub-  
stanz, die sich an der Luft entzündet und Bleioxyd lässt. PROUST. —  
b. Cyanblei oder ein feines Gemenge von Kohle und Bleioxyd gibt beim  
Glühen ein schwarzes Pulver, welches erst beim Erhitzen an der Luft  
verbrennt, wobei sich Bleikügelchen ausscheiden. BERZELIUS. — c. Blei,  
mit Kohle geglüht, verflüchtigt sich und sublimirt sich als Kohlenblei  
in schwarzen, metallglänzenden Flimmern. JOHN (*Berl. Jahrb.* 1820,  
320).

**B. Kohlensaures Bleioxyd.** — Bleiglätte zieht an der  
Luft langsam Kohlensäure an. — a. *Halb.* — Bildet sich in  
gewässertem Zustande bei längerem Aussetzen des unter  
Wasser befindlichen Bleis an die freie Luft. DELAVILLE  
(*N. Gehl.* 2, 682), BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 54, 146), YORKE  
(*Phil. Mag.* J. 5, 82), BONDORFF (*Pogg.* 40, 207). — Lässt man  
ein Bleistück an feuchter Luft anlaufen, schabt eine Stelle  
blank, und übergießt es mit einer 6 Zoll hohen Wasser-  
schicht, so setzt sich das Salz an der blanken Stelle als eine  
aus Krystallschuppen bestehende Vegetation ab. Auch kann  
man Bleioxyd unter Wasser längere Zeit der Luft darbieten;  
es schwillt auf und zerfällt zu, leicht vom übrigen Oxyd ab-  
zuschlämmenden, Flocken. BONDORFF (*Pogg.* 40, 207). Blei un-  
ter Wasser, welches  $\frac{1}{100}$  Th. Kali gelöst hält, bedeckt sich mit einer  
Rinde von kohlensaurem Bleioxyd. A. VOGEL. — Fein granulirtes Blei,  
an der Luft mit wässrigem kohlensauren Kali in beständiger Bewegung  
erhalten, bildet kohlensaures Bleioxyd, von Zeit zu Zeit abzuschläm-  
men. PRECHTL (*J. pr. Chem.* 2, 164). Wahrscheinlich ist das so erhal-  
tene Salz halb-saures und kein Bleiweiss. — Das durch Bewegen von  
verkleinertem Blei mit Wasser an der Luft von GANNAL und VERSEPUY  
(*Compt. rend.* 16, 1327) dargestellte sogen. Bleiweiss möchte ebenfalls  
dieses Salz sein. — Das halb-saure Salz hat, als Farbe ge-  
braucht, nicht die deckende Kraft des Bleiweisses. BONDORFF.  
Längere Zeit der Luft dargeboten, wird es mit Säuren stärker  
brausend. Wasser löst davon nur eine Spur auf. YORKE.

			BONDORFF.	YORKE.
2PbO	224	87,85	86,51	89,00
CO <sup>2</sup>	22	8,62	9,93	7,66
HO	9	8,58	8,55	2,83
2PbO, CO <sup>2</sup> + Aq	255	100,00	99,99	99,49

b. *Zweidrittel.* — Bildet in gewässertem Zustande das  
meiste Bleiweiss. Wird durch Kohlensäure aus dem essig-  
sauren Bleioxyd niedergeschlagen. — 1. *Neuere Bereitungsweise.*  
Man leitet durch Bleiessig (basisch-essigsaures Bleioxyd)  
kohlensaures Gas, welches der Essigsäure einen Theil des  
Bleioxyds entzieht und damit als Bleiweiss niedersfällt. Hierzu  
dient auch das durch Verbrennen der Kohle in einem Strom von Luft  
erzeugte, oder das, wie bei Brohl, aus dem Gebirge strömende kohlen-  
saure Gas. — Leitet man durch Bleiessig kohlensaures Gas in 5 Antheilen,

bis die Flüssigkeit neutral ist, so ist jeder der 5 Niederschläge  $2(\text{PbO}, \text{CO}_2) + \text{PbO}, \text{HO}$ . HOCHSTETTER. — a. *Französische Methode*. Von THÉNARD vorgeschlagen, von ROARD ausgeführt. Man sättigt destillirten Essig oder eine Bleizuckerlösung mit Bleiglätte, leitet kohlensaures Gas hindurch, sättigt die vom gefüllten Bleiweißs abgegossene Flüssigkeit wieder mit Bleiglätte und leitet wieder kohlensaures Gas hindurch u. s. f. — b. *Englische Methode*. Von BENSON eingeführt. Man rührt 100 Th. feingemahlene Bleiglätte mit der wässrigen Lösung von 1 Th. Bleizucker zu einem Teig an, und bringt diesen in einem eigenthümlich eingerichteten hölzernen Behälter, unter beständiger Bewegung mit gereisten Walzen, mit kohlensaurem Gas in Berührung, welches durch Verbrennung von Koken erzeugt, und, um abgekühlt zu werden, durch unter Wasser befindliche Röhren geleitet wird. Wenn der Teig in einigen Tagen keine Kohlensäure mehr verschluckt, wird er mit mehr Wasser zwischen Mühlsteinen gemahlen und mit Wasser geschlämmt. Im Wasser lösen sich essigsaures Kupfer- und Eisen-Oxyd. vgl. SCHUBARTH (*J. pr. Chem.* 24, 329). Da das Bleioxyd für sich die Kohlensäure sehr langsam verschluckt [und nur halb-kohlensaures Bleioxyd damit bildet], so müssen die 100 Th. Bleioxyd sich nach und nach in dem 1 Th. Bleizucker zu Bleiessig gelöst, und hieraus wieder durch Aufnahme von Kohlensäure abgeschieden haben. PELOUZE.

2. *Ältere Bereitungsweise*. Man setzt Bleiplatten den Dämpfen von Essigsäure und zugleich einer Luft aus, die mit Kohlensäure beladen ist. Die prädisponirende Affinität der Essigsäure zum Bleioxyd bewirkt dessen Bildung auf Kosten der Luft, die Kohlensäure schlägt aus dem basisch-essigsauren Bleioxyd einen Theil des Oxyds als Bleiweißs nieder; die des größeren Theils ihres Oxyds beraubte Essigsäure wirkt auf frische Mengen des Blei's u. s. w. Dass hierbei nicht die Essigsäure durch eine etwaige Zersetzung die Kohlensäure liefert, sondern diese erst hinzutreten muss, und dass der Sauerstoff der Luft zur Oxydation des Blei's nöthig ist, ergibt sich aus Folgendem: Blei, in kohlensäurefreier Luft den Dämpfen verdünnter Essigsäure dargeboten, liefert bloß essigsaures Bleioxyd. HOCHSTETTER. Eine Bleiplatte, in einer mit Sauerstoffgas und kohlensaurem Gas gefüllten Flasche aufgehängt, auf deren Boden sich Essig befindet, erzeugt eine Menge Bleiweißs, dessen Gehalt an Sauerstoff und Kohlensäure dem verschwundenen Sauerstoffgas und kohlensauren Gas entspricht; die Essigsäure findet sich aber fast vollständig wieder. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 79, 112; auch *J. pr. Chem.* 25, 486). Mit Essigsäure befeuchtetes Blei, bei 80 bis 40° luftfreiem kohlensauren Gase dargeboten, verändert sich in 24 Stunden nicht; bei Luftzutritt bedeckt es sich in 6 Stunden mit Bleiweißs. HOCHSTETTER (*J. pr. Chem.* 26, 338). — Man wendet bei der holländischen Methode schwachen Bieressig an, welcher nur  $1\frac{1}{2}$  Proc. Essigsäure hält, und im gebildeten Bleiweißs findet sich noch viel Essigsäure; also kann sie nicht die große Menge von Kohlensäure, die im erzeugten Bleiweißs enthalten ist, liefern — Ameisensäure statt Essigsäure liefert kein Bleiweißs, weil sie mit dem Bleioxyd kein basisches, durch Kohlensäure zersetzbares Salz bildet. PELOUZE. — a. *Holländische Methode*: Irdene, inwendig glisirte Töpfe, 8 Zoll hoch, oben etwas weiter als unten, zu  $\frac{1}{4}$  mit Bieressig gefüllt, haben im ersten Drittel ihrer Höhe 3 hervorragende Spitzen, worauf ein Querholz zu liegen kommt; auf dieses setzt man senkrecht, in weitläufigen Spiralen aufgewundene, Bleiplatten, worauf man mit einer Bleiplatte zudeckt. Die Töpfe werden unter einem Schoppen über Pferdemit in Reihen nebeneinander gestellt, mit Brettern, dann mit Mist bedeckt, auf welche neue Reihen von Töpfen kommen, u. s. f. bis 6 Reihen übereinander stehen. Der Mist entwickelt bei seiner langsamen Zersetzung Wärme, welche das Verdunsten des Essigs bewirkt, und Kohlensäure, welche aus der Essigsäure das Bleioxyd niederschlägt. Luftzug ist hierbei nothwendig. Nach 4—5 Wochen ist der größte Theil des Blei's oder alles,



von aussen nach innen, in Bleiweiss verwandelt, welches man losbricht, nass zu einem Schlamm vermählt, durch Waschen vom essigsauren Bleioxyd befreit, und in kleinen runden abgestumpft kegelförmigen Töpfen trocknet. Das nicht gewaschene Bleiweiss hält noch viel einfach-essigsaures Bleioxyd, PELOUZE, nach HOCHSTETTER 2 bis 12 Procent. — b. *Deutsche Methode*: In geheizten Kammern werden in hölzerne Kästen, auf deren Boden sich Essig befindet, Bleiplatten gehängt; oder die Bleiplatten werden in geheizten Kammern aufgehängt, auf deren Boden sich Loh und Essig befinden.

Auch wenn man Bleiessig durch einen ganz kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Natron fällt, ist der Niederschlag  $2(\text{PbO}, \text{CO}_2) + \text{PbO}, \text{HO}$ . HOCHSTETTER.

Das Bleiweiss stellt eine weisse, erdige, dichte und schwere Masse dar, welche von allen weissen Farben die stärkste deckende Kraft besitzt. Sowohl das nach der ältern, als das nach der neuern Weise bereitete Bleiweiss, in Wasser vertheilt und unter das Mikroskop gebracht, besteht aus nicht krystallischen, durchsichtigen runden und ovalen Kügelchen, 0,00001 und selten 0,00003 bis 0,00004 Zoll groß; die der neuern Weise sind etwas grösser und durchsichtiger, als die der ältern. HOCHSTETTER.

1, a, M ist Bleiweiss nach der neuern französischen Weise, in der Magdeburger Fabrik bereitet. — 1, a, Hoch nach derselben Weise im Kleinen von HOCHSTETTER dargestellt. — 2, a, Holl ist Bleiweiss nach der holländischen Weise aus holländischen Fabriken. — 2, a, Hoch ist Bleiweiss nach der holländischen Weise von HOCHSTETTER selbst bereitet. — 2, b, Kr ist Kremser Weiss (dasselbe hält etwas blaue Farbe, wahrscheinlich Indig, und gibt daher beim Glühen einige Metallkügelchen. MULDER). — 2, b, Off ist Bleiweiss von Offenbach. — Engl. ist Bleiweiss aus England (Bereitungsweise nicht angegeben). — Harz ist Bleiweiss von einer Harzer Fabrik (Bereitungsweise nicht angegeben). — Strat. ist Bleiweiss nach einer eigenthümlichen Weise von STRATINOW bereitet, minder reich an Bleioxydhydrat, und daher, mit Mohnöl aufgetragen, im Dunkeln weiss bleibend. — Gesättigt ist holländisches Bleiweiss, in Wasser vertheilt, und längere Zeit einem Strom von kohlensaurem Gas ausgesetzt.

			HOCHSTETTER.			MULDER.			
			1, a, M.	1, a, Hoch.	2, b, Kr.	2, a, Holl.	2, b, Kr.		
3PbO	336	86,38	85,87	86,20	86,55	86,59	86,31		
2CO <sub>2</sub>	44	11,31	11,77	11,45	11,27	11,71	11,35		
HO	9	2,31	2,14	2,44	2,21	2,11	2,16		
389 100,00			99,78	100,09	100,03	100,41	99,82		
LINK.			HOCHST.		MULDER.				
2, b, Kr.			2, b, Off.		Harz.	Engl.	2, a, Holl.	Strat.	
PbO					86,42	86,16	85,96	86,84	
CO <sub>2</sub>	11,29	11,28			11,51	11,91	11,93	12,35	
HO	2,23	2,21			2,23	1,93	1,93	1,77	
					100,16	100,00	99,82	100,86	
			BETTE.		MULDER.		HOCHSTETTER.		
			2, b, Kr.		Gesättigt.		2, a, Hoch.		2, b, Kr.
PbO					85,25	84,83	84,21	83,97	
CO <sub>2</sub>					12,65	15,04	14,73	15,03	
HO						0,59	1,01	0,84	
					100,46	99,95	99,84		

MULDER (*Ann. Pharm.* 33, 243; auch *J. pr. Chem.* 19, 70) trocknete das Bleiweiss vor der Analyse bei 130°, wobei es 0,23 bis 0,34 Proc. hygroskopisches Wasser verlor. HOCHSTETTER (*J. pr. Chem.* 26, 338) und LINK (*Ann. Pharm.* 46, 232) und wahrscheinlich auch BETTE (*Ann. Pharm.* 33, 251) analysirten bei 100° getrocknetes Bleiweiss. — HOCH-

STRATTON fand in den von ihm untersuchten Arten von käuflichem Bleiweiß etwas essigsäures Bleioxyd, nur durch kochendes Wasser völlig ausziehbar, welches er als einfach-saures (Bleizucker) betrachtet. Die Menge der Essigsäure betrug bei 1, a, M. 0,56, bei 2, b, Kr. in der oberen Reihe 0,58, bei Harz 0,34, und bei 2, b, Kr. in der unteren Reihe 0,70 Proc. Essigsäure. — MULDER fand im Bleiweiß von Stratingh: Bleioxyd 85,74, Kohlensäure 12,22, gebundenes Wasser 1,75, hygroskopisches 0,55 und Essigsäure 0,12 (Ueberschuss 0,38). Bei der in der Tafel gegebenen Analyse ist das hygroskopische Wasser nebst der Essigsäure und so viel Bleioxyd, als sie zur Bildung von Bleizucker aufnimmt, abgerechnet. Aus den übrigen Arten von käuflichem Bleiweiß konnte MULDER durch Kochen mit Kalkmilch keine Essigsäure ausziehen, sondern er erhielt hierbei nur eine Spur von Chlorcalcium, von im Bleiweiß enthaltenem, und wohl durch unreines Wasser erzeugten Chlorblei herrührend. Auch LINK erhielt bei der Destillation von Kremserweiß mit Schwefelsäure keine Spur Essigsäure. Als MULDER das Bleiweiß in sehr verdünnter kalter Essigsäure löste, blieben beim holländischen kleine Mengen von Blei, Schwefelblei, schwefelsaurem Bleioxyd und Chlorblei, beim Kremser Weiße und englischen Bleiweiße kleine Mengen, und bei Stratingh's Bleiweiße Spuren von schwefelsaurem Bleioxyd und Chlorblei zurück. — Die Analysen von PFÄFF und BISCHOF s. (Scho. 53, 119; J. pr. Chem. 7, 172).

Nach den mitgetheilten Analysen lässt sich annehmen, dass das Bleiweiße =  $2(\text{PbO}, \text{CO}_2) + \text{PbO}, \text{HO}$  ist, dass sich jedoch demselben, vielleicht bei reichlicherer Einwirkung von Kohlensäure, mehr oder weniger einfach-kohlensaures Bleioxyd =  $\text{PbO}, \text{CO}_2$  beimengen kann, wodurch es an Güte gewinnt. Je weniger es Hydrat hält, desto besser deckt es, und desto weniger leicht bräunt es sich, wie z. B. das von STRATTON. — Demgemäß möchte sich reines einfach-kohlensaures Bleioxyd, z. B. durch Fällung eines Bleisalzes mit kohlensaurem Alkali, am besten zur Farbe eignen.

Das *gemeine Bleiweiße* ist mit viel Schwerspath, Gyps oder Kreide gemengt. Schwerspath und Gyps, so wie etwa vorhandenes schwefelsaures Bleioxyd, bleiben beim Auflösen in verdünnter Salpeter- oder Essig-Säure zurück. Durch Behandlung von kreidehaltendem Bleiweiße mit Salzsäure, Abdampfen des Filtrats und Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist erhält man eine Lösung von Chlorcalcium. Auch muss sich reines Bleiweiße völlig in kochender verdünnter Kalilauge lösen; in concentrirtem Kali wird es nach BÖTTGER zu wasserfreiem Bleioxyd.

**c. Einfach.** — Findet sich in der Natur als *Bleispath* oder *Weißebleierz*. Bisweilen in der Form des Schwefelbleis oder des schwefelsauren Bleioxyds, woraus es sich bildete. — Wird erhalten durch Fällen eines normalen Bleisalzes mit überschüssigem kohlensauren Alkali. BERZELIUS (Pogg. 47, 199) fällt salpetersaures Bleioxyd durch kohlensaures Ammoniak; wenn man durch kohlensaures Natron fällt und kocht, so nimmt nach Demselben das kohlensaure Bleioxyd etwas kohlensaures Natron auf. BERZELIUS fällt Bleizucker durch kohlensaures Ammoniak, und MULDER durch kohlensaures Kali.

Xsystem des natürlichen 2 u. 2gliedrig; Fig. 55, 56 u. a. Gestalten.  $u : u^1 = 62^\circ 56'$ ;  $u : l = 122^\circ 28'$ ;  $a : u = 148^\circ 53'$ ;  $i : t = 144^\circ 44'$ ; spaltbar nach  $u$ . HAUY. Spec. Gew. 6,465 MOHS. Härter als Kalkspath. Farblos, durchsichtig, demantglänzend. Verknistert beim Erhitzen. — Das künstliche Salz ist ein weißes Pulver, nach KANSTEN von 6,4277 spec. Gew. — Das kohlensaure Bleioxyd verliert beim Glühen die Kohlensäure; löst sich höchst unbedeutend in reinem Wasser; reichlicher in Salmiak-haltendem, besonders beim Erhitzen; ist mit Chlorblei verbindbar.

			KLAPROTH. BERGMANN. BERZELIUS.			BERTR.
			natürl.	natürl.	künstl.	
PbO	112	88,58	83,67	83,51	83,46	83,49
CO <sup>2</sup>	28	16,42	16,33	16,49	16,54	16,00
PbO, CO <sup>2</sup>	184	100,00	100,00	100,00	100,00	99,49
			MULDER.	CHEVREUL.	PROUST.	
PbO			83,59	83,64	83,85	
CO <sup>2</sup>			16,84	16,36	16,15	
			99,93	100,00	100,00	

Die *Bleierde* ist erdiges einfach-kohlensaures Bleioxyd. — Der *Zinkbleispath* hält neben kohlensaurem Natron gemischt, gibt, ohne merkliche Entwicklung von Kohlensäure, einen weissen, schweren Niederschlag, nach dem Waschen und Trocknen an der Luft dem Bleiweiß ähnlich, 80 Proc. Bleioxyd und 20 Kohlensäure haltend. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 29, 286).

d. *Fünfeiertel*? — Einfach-salpetersaures oder essigsaures Bleioxyd, kalt mit anderthalb-kohlensaurem Natron gemischt, gibt, ohne merkliche Entwicklung von Kohlensäure, einen weissen, schweren Niederschlag, nach dem Waschen und Trocknen an der Luft dem Bleiweiß ähnlich, 80 Proc. Bleioxyd und 20 Kohlensäure haltend. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 29, 286).

e. *Saures*. — Das kohlensaure Bleioxyd ist sehr wenig in wässriger Kohlensäure löslich. Die Lösung des Bleioxyds in Wasser wird durch wenig Kohlensäure getrübt, durch mehr wieder geklärt. WETZLAR. Blei, mit wässriger Kohlensäure in einem lufthaltenen Gefässe übergossen, läuft erst am zweiten Tage an, und die nicht getrühte Flüssigkeit bräunt sich stark mit Hydrothion und gibt beim Kochen einen geringen weissen Niederschlag. Aber Spuren verschiedener Salze in Kohlensäure-haltendem Wasser hindern die Lösung des Blei's. TÖNNERMANN. Die Lösung des Bleioxyds in Wasser wird durch wenig Kohlensäure getrübt, durch mehr fast ganz wieder geklärt. Das Gemisch röthet Lackmus, und trübt sich beim Erhitzen oder mit kohlensaurem Natron. WETZLAR. — Aus Bleisessig durch Kohlensäure gefälltes Bleiweiß löst sich in wässriger Kohlensäure; die Lösung hält  $\frac{1}{1000}$  bis  $\frac{1}{100}$  Oxyd, trübt sich mit einfach- und zweifach-kohlensaurem Kali und bräunt sich mit Hydrothion. YORKE. Nach FR. JAHN (*Ann. Pharm.* 28, 117) löst sich das kohlensaure Bleioxyd nicht in wässriger Kohlensäure.

#### Blei und Boron.

*Boraxsaures Bleioxyd*. — a. *Durch Schmelzung*. — a. 112 Th. Bleioxyd, mit 24 Th. Boraxsäure zusammengeschmolzen, liefern ein gelbes, sehr weiches Glas von 6,4 spec. Gew., sich schon unter siedendem Oele erweichend, vollkommen isolirend, und in Hydrothiongas durch Bildung von Schwefelblei stark anlaufend. — β. Bei 48 Th. Boraxsäure ist das Glas weniger gefärbt und härter. — γ. Bei 72 Th. Boraxsäure ist das Glas fast farblos und so hart wie Flintglas, aber von viel stärkerem Refractionsvermögen. FARADAY (*Pogg.* 18, 561).

b. *Durch Fällung*. — Wässriger Borax fällt aus Bleisalzen weisse Flocken, zu einem klaren Glase schmelzbar, wenig in reinem Wasser, aber nicht in solchem löslich, welches ein Natronsalz hält, daher überschüssiger Borax aus Bleisalzen alles Blei niederschlägt. SOUBEIRAN. Das durch Borax gefällte Salz ist PbO, 2BO<sup>3</sup>, und dasselbe Verhältniss zeigt sich auch bei der Fällung durch 4fach-boraxsaures Ammoniak, weil hier Boraxsäure mit sehr wenig Bleioxyd in der Flüssigkeit bleibt. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 11, 31). Nach TÖNNERMANN

(Kach. Arch. 20, 8) fällt überschüssiger Borax aus salpetersaurem Bleioxyd sowohl in der Kälte, als in der Siedhitze ein Salz, welches 70,99 Proc. Bleioxyd auf 29,01 Boraxsäure hält; ist die Boraxlösung zuvor mit soviel Boraxsäure versetzt, dass sie schwach sauer reagirt, so hält der sehr voluminöse weisse Niederschlag 55,18 Bleioxyd auf 44,82 Boraxsäure.

### Blei und Phosphor.

**A. Phosphor-Blei.** — a. Indem man Phosphor auf schmelzendes Blei wirft, oder Bleifeile mit gleichviel Phosphorglas, oder Chlorblei mit Phosphor glüht, erhält man eine, höchstens 15 Proc. Phosphor haltende, Verbindung, von der Farbe des Blei's, mit dem Messer schneidbar, aber beim Hämmern in Blättchen zerfahrend, an der Luft bald anlaufend, vor dem Löthrohr eine Phosphorflamme gebend und ein Bleikorn lassend. PELLETIER (Ann. Chim. 13, 114). — b. Phosphorwasserstoffgas, 2 Stunden lang durch Bleizuckerlösung geleitet, gibt einen braunen Niederschlag, welcher vor dem Löthrohr mit einer kleinen Phosphorflamme zu schön krystallisirendem phosphorsauren Bleioxyd verbrennt. H. ROSE (Pogg. 24, 326).

**B. Unterphosphorigsaures Bleioxyd.** — 1. Ueberschüssiges Bleioxyd liefert mit kalter wässriger unterphosphoriger Säure eine alkalisch reagirende Lösung, welche, mit unterphosphoriger Säure neutralisirt, das einfach-saure Salz in schwach sauer reagirenden Krystallblättern fallen lässt. Beim Erhitzen der Säure mit überschüssigem Oxyd wird daraus unter Bildung von Phosphorsäure Blei reducirt. H. ROSE (Pogg. 19, 288). — 2. Durch Digeriren von frischgefälltem kohlensauren Bleioxyd, Filtriren und Abdampfen erhält man kleine, schwach rhombische Säulen, mit 2 Flächen zugeschärft, Lackmus röthend, bei 100° kein Wasser verlierend. WURTZ (Ann. Pharm. 43, 327).

	Krystallisirt.		WURTZ.
PbO	112	66,12	66,03
PO	89,4	23,25	23,15
2HO	18	10,63	10,80

PbO, PO + 2Aq	189,4	100,00	100,00
---------------	-------	--------	--------

Entwickelt, in einer Retorte geglüht, leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas und lässt phosphorsaures Bleioxyd, dem sehr wenig Phosphoroxyd beigemengt ist. Löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem, nicht in Weingeist, welcher es aus der wässrigen Lösung in perlglänzenden Schuppen fällt. Die wässrige Lösung zersetzt sich nicht beim Kochen. Ueberschüssiges Ammoniak fällt daraus ein, 81,29 Proc. Oxyd, 1,57 Säure und 7,14 Wasser haltendes Pulver; die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit setzt beim Kochen Flocken ab, welche nach dem Trocknen 86,63 Oxyd, 4,58 Säure und 8,79 Wasser halten; die Flüssigkeit behält noch Bleioxyd gelöst. H. ROSE.

Die durch Sättigung der wässrigen unterphosphorigen Säure mit Bleioxyd erhaltene alkalische Flüssigkeit, in verschlossener Flasche längere Zeit kalt aufbewahrt, setzt ein sandartiges Pulver ab, und wird hierdurch, weil einfach-saures Salz gelöst bleibt, Lackmus röthend. H. ROSE. — WURTZ vermochte kein basisches Salz darzustellen; unter-

phosphorigsaures Alkali fällt nicht den Bleiessig; aber das Gemisch trübt sich schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen, unter Entwicklung von reinem Wasserstoffgas und Fällung von phosphorigsaurem Bleioxyd, welches auch das von H. Rose bemerkte sandartige Pulver ist. — Eine hierher gehörende Verbindung eigenthümlicher Art erhielt GROTTHUS (Dessen *Phys. chem. Forschungen* 1, 106).

**C. Phosphorigsaures Bleioxyd.** — a. *Viertel.* — Man digerirt einige Wochen lang frischgefälltes halb-phosphorigsaures Bleioxyd mit wässrigem Ammoniak in verschlossener Flasche, und wäscht mit Weingeist aus. Das Filtrat hält kein Bleioxyd. — Das Salz liefert beim Glühen in einer Retorte unter Schwärzung phosphorfreies Wasserstoffgas und einen Rückstand, welcher in 100 Theilen 87,03 Oxyd und 12,97 Phosphorsäure hält. 100 Th. Salz, mit Salpetersäure abgedampft und geglüht, lassen 89,98 Th. phosphorsaures Bleioxyd, worin 85,80 Th. Oxyd. H. ROSE (*Pogg.* 9, 222).

			H. ROSE.
4 PbO	448	85,92	85,81
PO <sub>3</sub>	55,4	10,63	10,95
2 HO	18	3,45	3,24
<hr/>			
4 PbO, PO <sub>3</sub> + 2 Aq	521,4	100,00	100,00

b. *Halb.* — Man neutralisirt in viel Wasser gelösten Dreifachchlorphosphor fast vollständig mit Ammoniak, fügt hierzu die heisse wässrige Lösung des Chlorblei's, befreit den voluminösen Niederschlag vom beigemengten Chlorblei durch längeres Auswaschen mit kochendem Wasser, presst ihn aus, und trocknet ihn im Vacuum über Vitriolöl. — Weisses Pulver. BERZELIUS. Auch wenn man so lange wäscht, bis das Waschwasser nicht mehr Silberlösung trübt, bleibt im Niederschlage Chlorblei; daher ist die Fällung von Bleizucker mit phosphorigsaurem Ammoniak vorzuziehen. H. ROSE (*Pogg.* 9, 42).

			BERZELIUS.
2 PbO	224	77,67	77,69
PO <sub>3</sub>	55,4	19,21	19,16
HO	9	3,12	3,15
<hr/>			
2 PbO, PO <sub>3</sub> + Aq	288,4	100,00	100,00

Das Salz schwärzt sich beim Erhitzen in einer Retorte, entwickelt Wasserstoffgas mit viel schwerentzündlichem Phosphorwasserstoffgas, liefert dann, neben reinem Wasserstoffgas, ziemlich viel sublimirten Phosphor, mehr, als jedes andere phosphorigsaure Salz, und lässt einen schwärzlichen Rückstand. Da auch das mit Chlorblei erzeugte Salz diesen schwärzlichen Rückstand gibt, so kommt die schwarze Färbung nicht etwa von der Kohle der Essigsäure des Bleizuckers, sondern vom Phosphor; beim Auflösen in Salpetersäure verschwindet daher allmählig die sich zuerst ausscheidende schwarze Materie. Der schwärzliche Rückstand hält 79,01 Proc. (5 At.) Bleioxyd auf 20,99 Proc. (nicht ganz 2 At.) Phosphorsäure. Also:  $5(2\text{PbO}, \text{PO}_3 + \text{HO}) = 10\text{PbO}, 4\text{PO}_5 + \text{P} + 5\text{H}$ . H. ROSE (*Pogg.* 9, 221). — Das Salz entwickelt aus erwärmtem Vitriolöl schweflige Säure. WURTZ. Es liefert, mit Salpetersäure erhitzt, halb-phosphorsaures Bleioxyd, während kalte Salpetersäure das Salz unzersetzt löst. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.*

2, 229). — Es löst sich sehr sparsam in wässriger phosphoriger Säure, H. ROSE, und wird daraus durch Ammoniak in weissen Flocken gefällt, WURZ.

**D. Gewöhnlich phosphorsaures Bleioxyd. — a. Drittel.** — 1. Man digerirt b mit wässrigem Ammoniak. — 2. Man fällt Bleizucker durch halb-phosphorsaures Natron, wobei Essigsäure frei wird. — Weiss; minder leicht schmelzbar, als b; wird auf der Kohle vor dem Löthrohre zu b, während das dritte At. Bleioxyd reducirt wird. BERZELIUS, MITSCHERLICH.

	BERZELIUS.		
3PbO	386	62,47	62,52
cPO <sup>5</sup>	71,4	17,53	17,48
3PbO, cPO <sup>5</sup>	407,4	100,00	100,00

**b. Halb.** — Man erhält es durch doppelte Affinität, am reinsten beim Vermischen des halb-phosphorsauren Natrons mit einer heissen Lösung des Chlorblei's in Wasser. BERZELIUS. Das halb-phosphorsaure Alkali muss tropfenweise zum Bleisalze gefügt werden, so dass letzteres vorwaltend bleibt; im entgegengesetzten Falle bildet sich einfach-phosphorsaures Alkali, während drittel-phosphorsaures Bleioxyd niederfällt. MITSCHERLICH. Unrein erhält man das Salz beim Vermischen des essigsauren oder salpetersauren Bleioxyds mit wässrigem sauren phosphorsauren Kalk, oder mit einer Auflösung der Bohnasche in Salpetersäure, oder mit Harn. — Weisses Pulver, welches bei geringer Hitze schmilzt und beim Erkalten, unter lebhaftem Erglühen, FUCHS (Schw. 18, 292), eine krystallisch eckige Gestalt annimmt.

	Geglüht.		BERZELIUS. BERTHIER. THOMSON.		
2PbO	224	75,83	76	77,5	80
PO <sup>5</sup>	71,4	24,17	24	22,5	20
2PbO, PO <sup>5</sup>	295,4	100,00	100	100,0	100

Das Salz schmilzt vor dem Löthrohr auf der Kohle, ohne Reduction des Blei's. H. ROSE. Es liefert, mit Kohle stark geglüht, Blei und sich verflüchtigenden Phosphor (Schema 83). Es wird durch Schwefelsäure und Salzsäure zersetzt; löst sich in Salpetersäure und in wässrigem Kali und Natron, nicht in Wasser und Essigsäure, aber nach BRETT in kalter Salmiaklösung, daraus durch einen grossen Ueberschuss von Ammoniak vollständig fällbar.

**c. Dreiviertel.** — Man schlägt die heisse wässrige Lösung des Chlorblei's durch überschüssiges einfach-phosphorsaures Natron nieder, und wäscht mit heissem Wasser aus. — Weisses, Lackmus röthendes Pulver. BERZELIUS. Etwa ein Gemenge von halb- und einfach-saurem Salz?

	Geglüht.		BERZELIUS.	
4PbO	448	67,66	69,731	
3PO <sup>5</sup>	214,2	32,34	30,269	
4PbO, 3PO <sup>5</sup>	662,2	100,00	100,000	

**d. Uebersaures.** — Das Blei löst sich in wässriger Phosphorsäure, unter Mitwirkung der Luft, langsam auf; a, b und

c lösen sich sparsam darin; die Lösung gibt beim Abdampfen einige körnige Krystalle.

**E. Pyrophosphorsaures Bleioxyd.** — Durch Fällen eines Bleisalzes mit halb-pyrophosphorsaurem Natron; löst sich in einem Ueberschusse desselben; zersetzt sich beim Kochen mit gewöhnlichem halb-phosphorsauren Natron in gewöhnlich phosphorsaures Bleioxyd und in pyrophosphorsaures Natron. STROMEYER.

**F. Metaphosphorsaures Bleioxyd.** — Salpetersaures Bleioxyd, mit Metaphosphorsäure, dann mit Ammoniak versetzt, gibt einen in überschüssigem Ammoniak unlöslichen Niederschlag. PENSOZ.

#### Blei und Schwefel.

**A. Viertel-Schwefelblei.** — Glüht man ein feines Gemenge von 100 Th. Bleiglanz und 84 Blei in einem gut verschlossenen Kohlentiegel  $\frac{1}{4}$  Stunde lang im stark ziehenden Windofen, so erhält man 144 Th. eines matten, bleifarbenen, feinkörnigen, halbgeschmeidigen, weichen Gemisches, auf der Schnittfläche dunkelbleigrau, bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure 36 Proc. schwefelsaures Bleioxyd liefernd, also 3,96 Proc. Schwefel haltend. BREDBERG (Pogg. 17, 274).

**B. Halb-Schwefelblei.** — 1. Verfäht man, wie bei Viertelschwefelblei, nur dass das Gemenge, statt im Kohlentiegel, im irdenen Tiegel, mit Boraxglas bedeckt, geschmolzen wird, so erhält man 150 Th. eines etwas spröderen Gemisches, von dunkelbleigrauer Farbe, kleinblättrigem Bruche, 7,207 Proc. Schwefel haltend. BREDBERG. — 2. Beim Rothglühen von schwefelsaurem Bleioxyd im Kohlentiegel bleibt, weil sich schweflige Säure verflüchtigt, Halb-Schwefelblei, welches bei heftigerem Glühen theils verdampft, theils unter Rücklassung von Blei zersetzt wird. BERTHIER (Ann. Chim. Phys. 22, 240)

**C. Einfach-Schwefelblei.** — Findet sich als *Bleiglanz*. Es gibt Schwefelblei von der Form des Buntbleierz, woraus es sich bildet. — Bildet sich: 1. Beim Vermischen des Schwefels mit schmelzendem Blei, unter Erglügen der Masse. Ein Gemenge von gleichen Atomen feinvertheilten Blei's und Schwefels, in einer Glasröhre am einen Ende so weit erhitzt, dass die Verbindung erfolgt, brennt nur in dem Falle fort, wenn die Röhre zuvor in kochendem Wasser erhitzt wurde. Bleistreifen, die ziemlich dick sein können, verbrennen in Schwefeldampf unter lebhaftem Erglügen und Herabfallen halbgeschmolzener Kugeln von Schwefelblei. WINKELBLECH (Ann. Pharm. 20, 37). — 2. Beim Erhitzen des Bleioxyds mit überschüssigem Schwefel. — 3. Wenn man Hydrothion oder Hydrothion-Alkalien mit Bleioxyd oder seinen Salzen zusammenbringt. Als BACQUEREL (Ann. Chim. Phys. 53, 106) in einer Glasröhre Zinnobor mit salzsaurer Bittererde übergoss, eine Bleiplatte bis auf den Boden eintauchte, und die Röhre gut verschlossen 6 Wochen lang hinstellte, bil-

deten sich an den Wandungen der Röhre über dem Zinnober graue metallglänzende regelmässige Tetraeder von Schwefelblei; die Flüssigkeit roch nach Hydrothion und Chlorschwefel [?] und entwickelte mit Säuren schweflige Säure; der untere Theil des Blei's war durch Aufnahme von Quecksilber spröde geworden.

Das natürliche zeigt Krystalle des regulären Systems. Fig. 1, 2, 4, 6, 8 u. a. Gestalten; sehr leicht spaltbar nach c. Spec. Gew. 7,58; härter als Steinsalz; leicht zu pulvern; röthlich bleigrau; verknistert beim Erhitzen. — Das durch Zusammenschmelzen erhaltene ist bleigrau, zeigt krystallisch-körnigen Bruch; das durch Hydrothion gefällte ist ein braunschwarzes Pulver, und hat nach dem Schmelzen nach KARNSTEN 7,5052 spec. Gewicht. — Das Schwefelblei schmilzt bei starkem Rothglühen, verdampft bei stärkerer Hitze, und sublimirt sich bei abgehaltener Luft unzersetzt.

	PROUST. VAU- QUELIN.			J. DAVY. BERZE- LIUS.		WENZEL. DÖB- REINER.	
Pb	104	86,66	86	86,23	86,6	86,64	86,8
S	16	13,34	14	13,77	13,4	13,36	13,2
Pbs	120	100,00	100	100,00	100,0	100,00	100,0

Das Schwefelblei, gelinde an der Luft geglüht, verliert seinen meisten Schwefel als schweflige Säure, während Blei (ungefähr die Hälfte des sämmtlichen Blei's betragend) und schwefelsaures Bleioxyd bleibt. DESCOTILS (*Ann. Chim. Phys.* 55, 441). Schwefelblei, aus salpetersaurem Bleioxyd durch wässriges Schwefelstrontium gefällt, entzündete sich, als es bei 40 bis 50° getrocknet wurde und der Trockne nahe kam, und brannte 1 Stunde fort, bis es in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt war. ANTHON (*Repert.* 59, 250). — Das Schwefelblei löst sich in mäßig starker Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxyd und Abscheidung von Schwefel, und verwandelt sich in rauchender unter heftiger Einwirkung in schwefelsaures Bleioxyd. — In Salpetersalzsäure zersetzt es sich leicht unter Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd und Chlorblei. — In einem Strom von Wasserdampf geglüht, verdampft es zum Theil unzersetzt; doch entwickelt es etwas Wasserstoffgas und schwefligsaures Gas, während Schwefelblei mit Blei und Bleioxyd bleibt. DESCOTILS. Es entwickelt in Wasserdampf Hydrothiongas, und bedeckt sich mit einer dünnen Bleihaut. Zuerst nämlich entsteht Hydrothion und Bleioxyd; dieses zersetzt sich mit dem übrigen Schwefelblei in Blei und schweflige Säure, durch welche wieder ein Theil des Hydrothions zerstört wird. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 63, 381). PATTINSON (*Schr.* 56, 201) erhielt viel Hydrothiongas und einen zusammen geschmolzenen Rückstand. — In concentrirter Salzsäure löst es sich, unter Hydrothionentwicklung, als Chlorblei. — Es wird durch Chlorgas in der Kälte nicht zersetzt, in der Hitze langsam und unvollständig in Chlorschwefel und zurückbleibendes Chlorblei. H. ROSE (*Pogg.* 42, 540). Dieses beträgt 114,68 Proc. FELLENBURG (*Pogg.* 50, 73). — Beim Weisglühen im Kohlentiegel lässt es [unter Verflüchtigung von Schwefelkohlenstoff] zuerst Halb-, dann Viertel-Schwefelblei. FOURNET. — Bei stärkerer Glühhitze zersetzt ein Strom



**Vasserstoffgas das Schwefelblei in Hydrothiongas und Blei.**

**DESCOTILS.** — H. ROSK, welcher nach DESCOTILS's Vermuthung eine schwächere Hitze anwandte, erhielt keine Zersetzung. — 2 Th. Schwefelblei liefern beim Glühen mit 1 Th. trockenem kohlen sauren Natron in einer Porcellanretorte 53 Proc. Blei, unter Bildung einer leichtflüssigen Schlacke, welche Schwefelblei, Schwefelnatrium und viel schwefelsaures Bleioxyd hält;  $7\text{PbS} + 4\text{NaO} = \text{NaO}, \text{SO}_3 + 3(\text{NaS}, \text{PbS}) + 4\text{Pb}$ ; beim Glühen im offenen Tiegel erhält man 63 Proc., und bei langsam gesteigertem, langanhaltenden Erhitzen in einem flachen Gefäße 75 bis 80 Proc.; wenn das sich an der Luft bildende Bleioxyd wirkt auf das auch im Schwefelnatrium gelöste zersetzend, und bei 4 Th. trockenem kohlen sauren Natron auf 1 Th. Bleiglanz ist auf diese Weise die Ausscheidung des Blei's vollständig. Salpeter kann den Luftzutritt vertreten. Schmelzt man 10 Th. Bleiglanz mit 30 Th. kohlen saurem Natron und fügt dann 3 Th. Salpeter hinzu, so scheiden sich 75 bis 78 Proc. Blei ab. Auch kann man gleich Bleiglanz mit kohlen saurem Natron und Salpeter zusammenschmelzen. Beim Schmelzen von 1 Th. Schwefelblei mit 4 Th. schwarzem Fluss erhält man 75, und mit 4 Th. Weinstein 80 Proc. Blei; beim Glühen mit 3 bis 4 Th. kohlen saurem Natron im Kohlentiegel 74 bis 75. Kalk oder Aaryt, mit Schwefelblei im Kohlentiegel weisßgeglüht, zersetzen es theilweise, so dass die aus Schwefelbleibaryum oder Schwefelbleicalcium bestehende Schlacke Bleikörner eingemengt enthält. **BERTHIER** (*Ann. Chim. Phys.* 33, 156). — Schwefelblei und Bleioxyd zersetzen sich wechselseitig, ohne zusammenzuschmelzen. Bei 1 At. Schwefelblei mit 2 At. Glätte erhält man bloß schwefeligaures Gas und metallisches Blei.  $\text{PbS} + 2\text{PbO} = 3\text{Pb} + \text{SO}_2$ . Bei Ueberschuss von Glätte bleibt diese unzersetzt über dem Blei; bei Ueberschuss von Schwefelblei entsteht ein niedrigeres Schwefelblei. Hält aber die Glätte schon ein anderes Schwefelmetall gelöst, wie Schwefelzink oder Schwefeleisen, dann löst sie das Schwefelblei unzersetzt auf. **BERTHIER** (*Ann. Chim. Phys.* 39, 262). Nach **DÖBEREINER** (*Schw.* 17, 48) lässt sich Schwefelblei mit Bleioxyd unzersetzt zusammenschmelzen. — Beim Glühen von Schwefelblei mit Kupferoxyd erhält man schweflige Säure, Kupfer und eine aus Kupferoxydul und Bleioxyd bestehende Schlacke. **KARSTEN** (*Schw.* 66, 400). — Eisen scheidet aus dem Schwefelblei, auch aus dem in Schwefelnatrium gelösten, das Blei fast vollständig ab. 10 Th. Schwefelblei, 20 Th. trocknes kohlen saures Natron und 2 bis 3 Eisen liefern 7 bis 80 Proc. Blei. **BERTHIER**. — Frischgefalltes Schwefelblei schlägt aus den wässrigen Salzen des Kupfer- und Silberoxyds Schwefel-Kupfer oder -Silber nieder. **ANTHON**. — Das Schwefelblei wird nicht durch wässrige schweflige Säure zersetzt, und, in der Glühhitze, nicht durch Kohlenoxyd- und kohlen saures Gas.

**D. Fünffach-Schwefelblei.** — Bleisalze geben mit wässrigem Fünffachschwefelkalium einen braunrothen Niederschlag, der in einigen Augenblicken in ein braunes Gemenge von Einachschwefelblei und von Schwefel zerfällt. **BRANZELIUS**.

**E. Unterschweifigs saures Bleioxyd.** — Man schlägt salpetersaures Bleioxyd durch unterschweifigs sauren Kalk nieder. — Weißes Pulver, welches sich schon unter  $100^\circ$  schwärzt;

bei abgehaltener Luft stärker erhitzt, wird es unter Entwicklung schwefligsauren Gases zu, mit schwefelsaurem Bleioxyd gemengtem, Schwefelblei; bei Zutritt der Luft erhitzt, verbrennt es mit schwacher Flamme. In 3266 Th. Wasser löslich. HERSCHEL. Es bleibt bei 100° weifs, färbt sich aber bei 200° dunkel. Beim Erhitzen in der Retorte liefert es Schwefel, schweflige Säure und 78,57 Proc. eines grauen pulvrigen Gemenges von Schwefelblei und schwefelsaurem Bleioxyd. Löst sich in wässrigen unterschweifelsauren Alkalien zu Doppelsalzen. RAMMELSBURG (*Pogg.* 56, 808).

			HERSCHEL.	RAMMELSBURG.
PbO	118	70	70,8	69,34
SO <sub>2</sub>	48	30		
PbO, SO <sub>2</sub>	160	100		

**F. Tiefschwefelsaures Bleioxyd.** — Aus wässrigem unterschweifelsauren Bleioxyd fällt Iod Iodblei, während tiefschwefelsaures Bleioxyd mit einer Spur Iodblei gelöst bleibt. FORDOS u. GÉLIS.

**G. Niederschwefelsaures Bleioxyd.** — Wässrige Niederschwefelsäure gibt mit Bleisalzen einen weissen, sich in der Wärme schwärzenden Niederschlag. LANGLOIS.

**H. Schwefligsaures Bleioxyd.** — Durch doppelte Affinität. Weisses, geschmackloses Pulver; entwickelt in der Hitze schwefligsaures Gas, und lässt ein Gemeng aus Schwefelblei und schwefelsaurem Bleioxyd; wird durch concentrirte Salpetersäure in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt; entwickelt mit Schwefelsäure oder Salzsäure schweflige Säure. In Wasser unlöslich.

			GAY-LUSSAC.	THOMSON.
PbO	118	77,77 ..	78	74,5
SO <sub>2</sub>	32	22,22 ..	22	25,5
PbO, SO <sub>2</sub>	144	100,00	100	100,0

**I. Unterschweifelsaures Bleioxyd.** — a. *Zehntel.* — Man zersetzt b oder c durch überschüssiges Ammoniak. Zartes, weisses Pulver, alkalisch reagirend, ungefähr 81 Th. (10 At.) Oxyd, 5 Th. (1 At.) Säure und 14 Th. (20 At.) Wasser haltend, durch Kohlensäure zersetzbar, sehr schwierig in Wasser löslich.

b. *Halb?* — Man versetzt die Lösung von c mit einer unzureichenden Menge Ammoniak. Sehr zarte, weisse Nadeln, alkalisch reagirend. Wird bei der Digestion mit Salpetersäure in 85,09 Proc. schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, worauf Schwefelsäure aus der Flüssigkeit noch 11 Proc. schwefelsaures Bleioxyd fällt. Tritt an die Kohlensäure der Luft das überschüssige Bleioxyd ab. Schwierig in Wasser löslich. HERREN.

c. *Einfach.* — Man löst bei gelinder Wärme kohlen-saures Bleioxyd in wässriger Unterschweifelsäure und lässt freiwillig verdunsten. Grösse luftbeständige Krystalle, dem

6gliedrigen Systeme angehörend, und mit denen des unterschwefelsauren Strontians und Kalks fast übereinstimmend. Grundform *Fig. 151*;  $r^1 : r^1 = 119^\circ$ . Von sehr süßem, etwas herbem Geschmacke. Gibt beim Glühen 69,36 Proc. schwefelsaures Bleioxyd. Sehr leicht in Wasser löslich. HEEREN.

	Krystallisirt.		HEEREN.
PbO	112	50,81	51,04
SO <sub>2</sub>	72	32,78	33,01
4 HO	36	16,36	15,95
PbO, SO <sub>2</sub> + 4Aq	220	100,00	100,00

**K. Schwefelsaures Bleioxyd.** — a. *Basisches.* — 1. Wässriges Ammoniak entzieht dem Salz b bei der Digestion nicht alle Schwefelsäure. VAUQUELIN (*Scher. J.* 4, 58). — 2. Einfachschwefelsaures Bleioxyd wird durch Zusatz von Bleioxyd viel leichtflüssiger. 1 At. Bleioxyd gibt mit 1 At. schwefelsaurem Bleioxyd ein farbloses, sehr schmelzbares Gemisch, beim Erkalten in wasserhellen Säulen anschießend; mit 2 At. schmilzt es bei anfangender Weißglühhitze und liefert einen faserigen Schmelz; mit 4 oder 8 At. schwefelsaurem Bleioxyd gibt es ein weißes, durchscheinendes, etwas krystallisches Glas. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 43, 287).

b. *Einfach.* — Kommt natürlich vor als *Bleivitriol*. Es gibt Bleivitriol, aus Bleiglanz erzeugt, noch nach den Würfelflächen spaltbar. — Bildet sich 1. beim Erhitzen des Vitriolöls mit Blei; 2. langsam beim Zusammenbringen von Blei mit wässriger Schwefelsäure und Luft; 3. beim Zusammenbringen der Schwefelsäure mit Bleioxyd und seinen Salzen; 4. beim Zusammenbringen der schwefeligen Säure mit rothem oder braunem Bleioxyd. Bleioxyd nimmt bei gewöhnlicher Temperatur nicht den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure auf. H. ROSK (*Pogg.* 32, 94). — Als KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 36, 366) in einer Vitriölfabrik die Dämpfe aus der ersten Bleikammer in mehrere andere leitete, um alle Schwefelsäure zu verdichten, wurden, wegen Vorherrschens der Untersalpetersäure, die Bleiplatten schnell zerfressen, unter Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd in Gestalt von seidenglänzenden Nadeln und Blättchen von 6,07 spec. Gewicht.

Xsystem des natürlichen 2 u. 2gliedrig; *Fig. 46, 47* und andere, vorzüglich durch das Hinzutreten der Flächen u, m und t erzeugte, Gestalten; spaltbar nach l, y und u;  $i : i^1 = 76^\circ 12'$ ;  $y : y^1 = 101^\circ 32'$ ;  $i : y = 119^\circ 51'$ , HAUY.  $u : u^1 = 104^\circ$ , die Winkel genau, wie beim Cölestin. MITSCHERLICH. Spec. Gew. 6,1691 KARSTEN, 6,298 MOHS. Von der Härte des Kalkspaths. Durchsichtig, farblos, demantglänzend. — Das künstliche stellt eine weiße, lose zusammenhängende Masse oder ein weißes Pulver dar. — Schmilzt in der Glühhitze und erstarrt beim Erkalten krystallisch.

	KLAPROTH.		BERZELIUS.		BERTHIER. BUCHOLZ	
PbO	112	78,664	78,5	78,615	78,99	74
SO <sub>2</sub>	40	26,816	26,5	26,385	26,01	26
PbO, SO <sub>2</sub>	152	100,000	100,0	100,000	100,00	100

Für sich in der stärksten Hitze unzersetzbar; verliert, beim Glühen mit Kieselerde oder Thon, alle Säure in Gestalt von schwefeligaurem und Sauerstoff-Gas; liefert, mit 68 Proc.

Blei oder mit 0,3 Kohle geglüht, reines verglastes Oxyd; beim Glühen mit 6 Proc. Kohle 63 Proc. metallisches Blei, über dem sich etwas geschmolzenes Oxyd befindet; beim Glühen mit 9 Proc. Kohle, unter Entwicklung schwefeliger Säure, 71 Proc. eines schwefelhaltigen Bleis (67 Blei auf 4 Schwefel haltend). BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 20, 275). Beim dunklen Glühen mit überschüssiger Kohle entwickelt sich bloß Kohlensäure, keine schweflige, und es bleibt Schwefelblei; bei gleichen Atomen (152 Th. : 6 Th.) entwickelt sich bei niedrigerehaltener Hitze auch bloß Kohlensäure, während nur die Hälfte des Salzes zu Schwefelblei reducirt wird.  $2(\text{PbO}, \text{SO}_3) + 2\text{C} = \text{PbO}, \text{SO}_3 + \text{PbS} + 2\text{CO}_2$ . Bei hierauf gesteigerter Glühitze zersetzt sich das Schwefelblei mit dem schwefelsauren Bleioxyd in schweflige Säure und Blei.  $\text{PbO}, \text{SO}_3 + \text{PbS} = 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2$ . Bei 2 At. schwefelsauren Bleioxyds auf 1 At. Kohle (304 Th. : 6 Th.) wird zuerst bei gelindem Glühen  $\frac{1}{2}$  At. Schwefelblei erzeugt;  $4(\text{PbO}, \text{SO}_3) + 2\text{C} = 8(\text{PbO}, \text{SO}_3) + \text{PbS} + 2\text{CO}_2$ ; dieses zersetzt sich dann bei stärkerem Glühen mit den  $\frac{1}{2}$  At. schwefelsaurem Bleioxyd in schwefligsaures Gas und Bleioxyd,  $2(\text{PbO}, \text{SO}_3) + \text{PbS} = 4\text{PbO} + 4\text{SO}_2$ . GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 62, 454; auch *J. pr. Chem.* 11, 68). — In einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, liefert das schwefelsaure Bleioxyd Wasser, schweflige Säure, und zuletzt Hydrothion, während ein Gemenge von Blei und von Schwefelblei bleibt. ANFVEDSON (*Pogg.* 1, 73). — Mit gleichen Atomen Kochsalz zusammengeschmolzen, verbreitet es dicke Nebel von Chlorblei, und liefert eine dicke graue Masse von schuppigem Bruche. — Mit  $\frac{1}{4}$  bis 1 At. Chlorbaryum schmilzt es unvollkommen, unter Verdampfen von Chlorblei, zu einem weissen Schmelz von körnigem Bruch. BERTHIER. — Es wird durch wässriges kohlen-saures Ammoniak oder Kali in kohlen-saures Bleioxyd verwandelt. — Es löst sich völlig in erwärmtem Ammoniak und scheidet sich beim Erkalten [als basisches Salz?] wieder ab. WITTSTEIN. — Es zersetzt sich wenig mit kalter Salzmischung, mehr beim Kochen und vollständig bei wiederholtem Kochen mit frischen Mengen von Salzmisch in Chlorblei, welches beim Erkalten krystallisirt, und in schwefelsaures Ammoniak. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 2, 196). Es löst sich völlig in der kochenden Lösung von salzsaurem oder bernsteinsaurem Ammoniak, ohne sich beim Erkalten abzuscheiden. WITTSTEIN (*Repert.* 63, 329). Die Lösung in kaltem Salzmisch wird durch sehr überschüssiges Ammoniak völlig gefällt. BREYER. — Es wird durch Kochsalzlösung sehr wenig zersetzt. BLEY (*N. Tr.* 26, 2, 302). — Es löst sich in 969 Th. wässrigem salpetersauren Ammoniak von 1,29 spec. Gew.; die Lösung wird durch schwefelsaures Kali getrübt, nicht durch Schwefelsäure, weil diese Salpetersäure freimacht, die noch lösender wirkt. — Es löst sich in 47 Th. wässrigem essigsauren Ammoniak von 1,036 spec. Gew. zu einer durch Schwefelsäure und schwefelsaures Kali fällbaren

Flüssigkeit. **BISCHOF** (*Schw.* 51, 226). — Mit wässrigem salpetersauren Baryt digerirt, welcher überschüssige Säure enthält, liefert es salpetersaures Bleioxyd. **THÉNARD**. — Es löst sich ein wenig in erhitzter Salzsäure, und lässt beim Erkalten etwas Chlorblei fallen, während die Flüssigkeit freie Schwefelsäure enthält. **DASCORILS** (*N. Gehl.* 2, 175). Beim Abdampfen (nicht beim Kochen) der salzsauren Lösung wird das Chlorblei wieder zersetzt. **HAYES**. — Es löst sich um so leichter in Salpetersäure, je concentrirter und wärmer sie ist. Es löst sich bei 12,5° in 173 Th. Salpetersäure von 1,144 spec. Gew. Wasser trübt die Lösung nicht, aber Schwefelsäure fällt es fast vollständig, und auch kohlessaures Ammoniak fällt es. **BISCHOF**. Auch verdünnte Salpetersäure löst das Salz, nur langsam; die Lösung wird durch Phosphor- und Salz-Säure nicht gefällt, und nicht, oder sehr unvollständig durch schwefelsaure Alkalien, aber durch Weinsäure und vorzüglich durch verdünnte Schwefelsäure; diese ist in um so größerer Menge nöthig, je mehr Salpetersäure vorhanden ist; sie bewirkt allmähliche, und, wenn nicht zu viel Salpetersäure vorhanden ist, fast vollständige Fällung. **WACKENROD** (*Ann. Pharm.* 41, 319). Die Lösung des schwefelsauren Bleioxyds in Salpetersäure gibt beim Abdampfen neben feinen Nadeln von schwefelsaurem Bleioxyd auch Oktaeder von salpetersaurem. **KOBELL** (*Kunst. Arch.* 5, 98). — Vitriolöl löst das schwefelsaure Bleioxyd reichlicher, als verdünnte Schwefelsäure; doch löst nach **HAYES** käufliches Vitriolöl mehr, als concentrirteres. Wasser scheidet das Salz aus der Lösung um so vollständiger ab, je mehr die Verdünnung beträgt, so dass endlich nur eine Spur gelöst bleibt. Auch wird die kalte Lösung nach **HAYES** (*Sill. amer. J.* 17, 195) durch concentrirte Salzsäure getrübt, und gefällt, weil das sich bildende Chlorblei in kaltem Vitriolöl nicht löslich ist; aber beim Erhitzen verschwindet der Niederschlag. — In reinem Wasser ist das schwefelsaure Bleioxyd weniger löslich, als der schwefelsaure Strontian, aber löslicher, als der schwefelsaure Baryt.

**L. Schwefel- und kohlen-saures Bleioxyd.** — a. *Leadhillit.* —  $3(\text{PbO}, \text{CO}_2) + \text{PbO}, \text{SO}_3$ . — Gelb- oder grün-weiße rhombische Säule, mit Winkeln der Seitkanten = 107° 30' und 72° 30'. Spec. Gew. 6,8 bis 6,5. **BROOKS**. — b. *Lanarkit.* —  $\text{PbO}, \text{CO}_2 + \text{PbO}, \text{SO}_3$ . — Grün- oder gelb-weiße spitze Rhomboeder und 6seitige Säulen von 6,8 bis 7,0 spec. Gew., schwach mit Salpetersäure brausend. **BROOKS**.

Leadhillit.		STRO- THOM- MEYER. SON.		Lanarkit.		THOM- SON.	
$3(\text{PbO}, \text{CO}_2)$	403	72,56	72,37	$\text{PbO}, \text{CO}_2$	124	46,85	46,04
$\text{PbO}, \text{SO}_3$	152	27,44	27,3	$\text{PbO}, \text{SO}_3$	152	53,15	53,96
554 100,00 100,0 100,00				286 100,00 100,00			

**M. Schwefelkohlenstoff-Schwefelblei.** — Bleisalze geben nach **BERZELIUS** mit Hydrothiocarbon-Kalk einen dunkelbraunen, nach **ZEISE** mit Hydrothiocarbon-Ammoniak einen rothen Niederschlag. Die darüberstehende dunkelgelbe Flüssigkeit entfärbt sich in 24 Stunden. **BERZELIUS**. Der Niederschlag ist nach dem Trocknen schwarz, nimmt beim Druck Politur an, und wird durch Destillation, unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff, zu Schwefelblei. **BERZELIUS**. Der Niederschlag

zerfällt sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasser in 2 Stunden, unter Weingeist langsamer, in Schwefelblei und Schwefelkohlenstoff, wobei seine rothe Farbe in Schwarz übergeht. Trocknet man ihn schnell im Vacuum mit Vitriolöl, und erwärmt ihn dann, so sublimirt sich Schwefelkohlenstoff in Tropfen, und es bleibt Schwefelblei. Kaltes Hydrothion-Ammoniak und erhitzte Kalilauge schwärzen den rothen Niederschlag sogleich durch Entziehung des Schwefelkohlenstoffs. Iod, Salpetersäure und Vitriolöl bewirken in der Kälte keine Veränderung. **ZEISEL.**

## Blei und Selen.

**A. Selen-Blei.** — Findet sich als eine dem körnigen Bleiglanz sehr ähnliche Masse, von 6,8 spec. Gew. vgl. ZINCKEN, H. ROSE (Pogg. 2, 274 u. 286). — Blei vereinigt sich mit Selen unter Feuerentwicklung zu einer grauen, porösen, weichen Masse, die durch Politur silberweiss wird. Die Verbindung, in offenen Gefässen geglüht, entwickelt, ohne zu schmelzen (das natürliche unter Verknistern), zuerst etwas Selen, dann etwas Selenblei in weissen Dämpfen; vor dem Löthrohr auf Kohle geröstet, wird sie unter blauer Färbung der Flamme, Verdampfen von Selen, und rothem, gelbem und weissem Beschlag der Kohle, allmählig zu basisch-selenigsaurem Bleioxyd, welches sich auf einmal in die Kohle zieht, einen silberglänzenden Ueberzug von wieder reducirtem Selenblei lassend. — Kalte Salpetersäure löst das Blei auf, unter Abscheidung rothen Selens, welches sich beim Erwärmen als selenige Säure löst. **BERZELIUS.** Das Pulver gibt mit Vitriolöl ein erst bräunliches, dann grünliches, dann rothbraunes Gemisch; bei Wasserasatz, während das Gemisch grünlich ist, tritt schon rothe Färbung ein. **ZINCKEN** (N. Tr. 12, 2, 278). — Wenig Selen macht das Blei weisser, minder dastill und minder schmelzbar. **BERZELIUS.**

			H. ROSE. Tilkerode.	STRÖMMEYER. Clausthal.
Pb	104	72,72	71,91	70,95
Se	40	27,28	27,59	28,11
Se				0,88
PbSe	144	100,00	99,40	99,82

**B. Selenigsaures Bleioxyd.** — a. *Basisch.* — Durch starkes Glühen von b, oder durch Behandeln von b mit Ammoniak. — Durchscheinende, zerreibliche, schmelzbare Materie, von krystallischem Bruche.

b. *Einfach.* — Findet sich natürlich theils für sich, theils mit Kupferpechers gemengt. — Die selenige Säure und die selenigsauren Alkalien füllen das Bleioxyd aus seiner Auflösung in Salz- und Salpeter-Säure, im letzteren Falle hält jedoch der Niederschlag etwas Salpetersäure. Durch Fällen des wässrigen salzsauren Bleioxyds mittelst überschüssigen selenigsauren Ammoniaks erhält man das reine Salz. — Weisses, schweres Pulver, welches beinahe so leicht, wie Hornblei, zu einer gelblichen, durchsichtigen Flüssigkeit schmilzt, die

beim Erkalten eine weiße undurchsichtige Materie von krystallischem Bruche liefert. — Entwickelt in starker Rothglühhitze unter Kochen selenige Säure, Salz a lassend. Wird schwierig durch kochende Schwefelsäure zersetzt. Kaum ein wenig in Wasser löslich, selbst wenn es freie selenige Säure hält. **BERZELIUS.** — Das natürliche ist kuglich, von faserigem Bruche, schwefelgelb. Es verknüstert beim Erhitzen, ohne Wasser zu geben, schmilzt beim Rothglühen zu schwarzen Tropfen, und entwickelt wenig Selen, dann bei stärkerem Glühen selenige Säure. Auf der Kohle vor dem Löthrohr schmilzt es zu schwarzer Schlacke unter starkem Selengeruch, Beschlagen der Kohle mit Bleioxyd und Reduction ductiler Bleikörner unter Kochen. Löst sich ohne Aufbrausen in erwärmter Salpetersäure. **KERSTEN (Pogg. 46, 277).**

			<b>BERZELIUS.</b>
PbO	112	66,67	66,67
SeO <sup>2</sup>	56	33,33	33,33
PbO, SeO <sup>2</sup>	168	100,00	100,00

**G. Selensaures Bleioxyd.** — Durch Fällen des selen-saurén Natrons mit salpetersaurem Bleioxyd (1, 666). — Weisses Pulver, nicht in Wasser löslich. **MITSCHEHLICH.**

#### Blei und Iod.

**A. Iod-Blei.** — 1. Man fällt ein Bleisalz durch wässriges Hydriod, Iodkalium, oder Iodeisen. **GAY-LUSSAC.** Salpetersaures Bleioxyd durch Iodkalium. **BOULLAY (Ann. Chim. Phys. 34, 366).** Bleizucker durch Iodkalium. Man muss überschüssigen Bleizucker vermeiden, weil sonst Bleioxyd-Iodblei mit niederschlägt. **INGLIS, BRANDES (Ann. Pharm. 10, 266).** Fügt man zu Iodkalium nach und nach Bleizucker, so fällt das Iodblei zuerst als gelbes Pulver nieder, dann in gelben Blättchen, dem Musivgold ähnlich, und die noch etwas Iodkalium haltende Flüssigkeit wird sauer; hierzu im Ueberschuss gesetzter Bleizucker gibt blassgelbe glänzende Schuppen, Bleioxyd-Iodblei haltend. Versetzt man die Lösung von 1 Th. Iodkalium in 10 Th. Wasser mit sehr wenig Essigsäure, so erhält man bei Zusatz von Bleizucker gleich von Anfang an krystallisches Iodblei; aber bei zu viel Essigsäure bleibt es gelöst, und scheidet sich erst beim Neutralisiren derselben mit Ammoniak oder Kali ab. Die Krystalle werden um so schöner, je verdünnter die Lösungen. **O. HENRY (J. Pharm. 17, 267).** — Um das Iodblei in schönen Krystallen zu erhalten, löse man 1 Th. Iodkalium in 10 Th. Wasser, füge dazu soviel Iod, dass die Flüssigkeit schwach gelbbraun erscheint, und fälle durch nach und nach zugefügte verdünnte Bleizuckerlösung. **HOPFF (Kastn. Arch. 22, 71).** — Um es zu reinigen, lasse man es aus der Lösung in kochendem Wasser krystallisiren. **BOULLAY, BRANDES.** — Fällt man Iodkalium durch Bleizucker, der mit Essigsäure versetzt ist, so fällt grünliches oder dunkelblaues Iodblei nieder, welches überschüssiges Iod hält, nicht durch Wasser, Weingeist oder wässriges Kali zu entziehen. Fällt man wässriges Iodeisen durch Bleizucker, so hält der Niederschlag etwas Eisen, durch Essigsäure haltendes Wasser fast völlig zu entziehen. **GIRAULT (J. Pharm. 27, 596).** — 2. Auf galvanischem Wege (1, 355) in Oktaedern zu erhalten. **BEQUERREL.**

Pomeranzengelbes Pulver oder goldgelbe biegsame 6seitige Blättchen, **BOULLAY, DENOT**; kurze 6seitige Säulen, **INGLIS.** Spec. Gew. 6,0282 **KARSTEN**, 6,110 **P. BOULLAY.** Färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen rothgelb, dann ziegelroth und

rothbraunschwarz. O. HENRY, BRANDES. Schmilzt in stärkerer Hitze, GAY-LUSSAC, zu einer durchscheinenden rothbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrt, BRANDES. Verdampft in starker Glühhitze. H. DAVY.

			BRANDES.	DENOT.	O. HENRY.	
			Blättrig.		Blättrig	pulvrig.
Pb	104	45,32	44,98	44,10	50,27	52,00
J	126	54,78	55,02	54,85	51,15	47,89
PbJ	230	100,00	100,00	98,95	101,42	99,88

O. HENRY hat seine Analysen auf andere Weise, aber unrichtig, berechnet.

Das Iodblei entwickelt beim Schmelzen [an der Luft] Iod, und nach dem Erkalten löst sich die citronengelbe Masse nur dem grössern Theil nach in kochendem Wasser, während Bleioxyd-Iodblei zurückbleibt. BRANDES. Wird, in Chlorgas erhitzt, zu Chlorblei. BRANDES. — Wird durch Kochen mit Wasser und Eisen, oder noch leichter mit Zink, in Blei und sich lösendes Iodeisen oder Iodzink zersetzt. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 13, 412). — Liefert beim Kochen mit Wasser und kohlenensaurem Natron, Baryt, Strontian, Kalk oder Bittererde (mit dieser am langsamsten) kohlensaures Bleioxyd, und eine Lösung von Iod-Natrium, -Baryum u. s. w. BERTHEMOT. — Löst sich schon in kalter Salmiaklösung, BRETT; reichlich in heisser, worauf beim Erkalten gelbweisse Nadeln, wohl von einer Doppelverbindung, anschliessen. BOULLAY. Färbt sich, ohne sich zu lösen, langsam in wässrigem Ammoniak, salpetersaurem und bernsteinsaurem Ammoniak, schneller in kohlensaurem und schwefelsaurem Ammoniak weiß. WITTSTEIN (*Repert.* 63, 381). — Wird durch wiederholtes Kochen mit Aether, welcher Iod mit pomeranzengelber Färbung auszieht, in blassgelbes Bleioxyd-Iodblei verwandelt. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 22, 148). — Löst sich in 1235 Th. kaltem, in 194 Th. kochendem Wasser, DENOT; in 187 Th. kochendem, BERTHEMOT. Die Lösung ist farblos, DENOT, und die heissgesättigte liefert beim Erkalten Krystalle von reinem Iodblei. BOULLAY. Beim Auflösen in kochendem Wasser zeigt sich etwas Iodgeruch. CAVENTOU (*J. Pharm.* 17, 266). Die Krystalle des reinen Iodblei's lösen sich völlig in Wasser, BRANDES; ist ihnen Bleioxyd-Iodblei beigemischt, so bleibt dieses zurück, CAVENTOU. Essigsäure zum Wasser vermehrt nicht die Löslichkeit des reinen Iodblei's, DENOT (*J. Pharm.* 20, 1; auch *J. pr. Chem.* 1, 435). — Das Iodblei löst sich in concentrirtem Iod-Kalium, -Natrium, -Baryum, -Strontium, -Calcium und -Magnium, und wird daraus durch Wasser völlig gefällt. BERTHEMOT. — Scheint auch in Weingeist ein wenig löslich zu sein. O. HENRY.

B. *Bleioxyd-Iodblei.* — a. PbJ, PbO. — 1. Durch Fälen von Iodkalium mit sehr überschüssigem Bleizucker. Man lässt den Niederschlag einige Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung, und kocht ihn mit Wasser aus, um das freie Iodblei auszuziehen. Die pomeranzengelbe Farbe des Niederschlags geht in blasseres Gelb über, und die Flüssigkeit hält freie Essigsäure. Auch wenn man 100 Th. Iodblei mehrere Tage mit Bleizuckerlösung unter



Schütteln zusammenstellt, erhält man 147 bis 148 Th. Bleioxyd-Iodblei. **BRANDES** (*Ann. Pharm.* 10, 269). — **DENOT** (*J. Pharm.* 20, 1) tröpfelt zu Bleizuckerlösung, welche der Luft ausgesetzt gewesen war, Iodkalium und kocht den Niederschlag mit Wasser aus. — Als **GREGORY** (*J. Pharm.* 18, 24) kochende verdünnte Lösungen von Iodkalium und Bleizucker mischte, erhielt er beim Erkalten schmutzig-grüngelbe kleine Nadeln, mit einigen pomeranzengelben Krystallen von Iodblei gemengt, welches sich durch kochendes Wasser völlig entfernen ließ; die Analyse dieser Nadeln s. u.; er hält sie für Halbiiodblei =  $Pb^2J$ ; später gelang ihm nicht mehr die Darstellung derselben [wohl weil er dem Bleizucker nicht im Ueberschuss anwandte]. — 2. Man fällt Iodkalium mit gewöhnlichem Bleiessig [welcher ungefähr 2 At. Bleioxyd auf 1 At. Essigsäure zu enthalten pflegt]. **BRANDES**. — Blass citronengelber Niederschlag; oder nach **GREGORY** grüngelbe Nadeln. — Schmilzt zwischen 300 und 350°, entwickelt weiße Nebel nebst Ioddampf, und lässt ein bernsteinfarbiges, durchsichtiges, sehr elastisches Glas, neben Bleioxyd noch etwas Iod und Kieselerde haltend. **DENOT**. — Wird, in Chlorgas erhitzt, zu Chlorblei. **BRANDES**. — Tritt an Essigsäure das Bleioxyd ab, während das Iodblei bleibt. **BRANDES**, **DENOT**. — Löst sich nicht in kochendem Wasser. Verändert sich nicht in wässrigem Iodkalium. **BRANDES**.

BRANDES. DENOT. GREGORY

	Oder:		(1)			
PbJ	230	67,35	2Pb	206	60,83	60,13
PbO	112	32,75	J	126	36,84	36,93
			O	8	2,84	27,9
PbJ, PbO	342	100,00		342	100,00	100,0

b.  $PbJ, 3PbO$ . — Man fällt drittel-essigsäures Bleioxyd durch überschüssiges Iodkalium. — c.  $PbJ, 5PbO$ . — Man zersetzt sechstel-essigsäures Bleioxyd durch überschüssiges Iodkalium. **DENOT** spricht zwar bloß von *Acetate plumbique*, doch ist ohne Zweifel das sechstel-saure Salz gemeint. — Die Verbindung b und c verhält sich beim Schmelzen wie a. **DENOT**. — Auch beim Kochen von Iodblei mit kohlensaurem Bleioxyd und Wasser entsteht Bleioxyd-Iodblei. **DENOT**.

	b.		Oder:		DENOT.	
PbJ	230	50,66	3Pb	312	68,72	67,3
3PbO	284	49,34	J	126	27,76	26,6
			O	16	3,52	3,5
PbJ, 3PbO	454	100,00		454	100,00	97,4

C. *Hydriod-Iodblei*. — 1. Wässriges Hydriod, mit Bleifeile längere Zeit der Luft dargeboten, setzt allmählig weiße Krystalle ab, die sich beim Kochen des Ganzen lösen, und beim Erkalten schöner erscheinen. — 2. Die Lösung des Iodblei's in heißem wässrigem Hydriod liefert beim Erkalten dieselben Krystalle. — Weiße seidenglänzende Nadeln. — Die Verbindung verliert allmählig im Vacuum oder an trockner Luft, schnell beim Erhitzen das Hydriod, und lässt Iodblei. Auch kaltes Wasser zieht das Hydriod aus, mit nur wenig Iodblei; kochendes Wasser löst das Salz vollständig, lässt

aber beim Erkalten Iodblei krystallisiren, während es das Hydriod gelöst behält. GUYOT (J. Chim. med. 12, 247).

Bei der Zersetzung des geschmolzenen Iodblei's im Kreise der Volta'schen Säule entwickelt sich zwar am + Pol Iod, doch scheint sich zugleich ein Mehrfachiodblei zu bilden, welches bei stärkerem Erhitzen Iod entwickelt. FARADAY (Pogg. 33, 495).

D. *Basisch unteriodsaures Bleioxyd?* — a. *Blaues.* — Zuerst von DUNOR bemerkt. — 1. Die Lösung von 1 At. Iod in 1 At. wässrigem Natron (minder passend ist kohlensaures Natron) gibt mit salpetersaurem oder essigsauerm Bleioxyd einen vergänglichen violettrothen Niederschlag, welcher sich unter Wasser von selbst in Iod und ein schön blaues Pulver zersetzt. — 2. Ist aber bloß  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  At. Iod in 1 At. Natron gelöst, so bildet sich sogleich der blaue Niederschlag, und die Flüssigkeit hält nur noch eine Spur Iod. — 3. Auch beim Zusammenreiben von Bleioxydhydrat und, aus Weingeist durch Wasser gefülltem, Iod erhält man eine violettrothe Masse, welche nach einiger Zeit unter Verlust von Iod blau wird. — Das blaue Pulver verliert im Vacuum kein Iod; es verändert sich nicht in Wasser und in den Lösungen von Bleizucker und Zucker; aber die schwächsten Säuren, selbst die Kohlensäure der Luft, bilden ein Bleisalz unter Freimachung von Iod. Beim Erhitzen für sich wird es, ohne Iod zu entwickeln, grüngelb, vielleicht durch Bildung von Iodblei und basisch-iodsaurem Bleioxyd. DUBAND (N. J. Pharm. 2, 311).

b. *Violettes.* — Bleiglätte wirkt auf Iod und Wasser selbst beim Erwärmen fast gar nicht; aber reines Bleioxydhydrat gibt mit Iod und kaltem Wasser in wenigen Augenblicken eine blass violettrothe Verbindung, welche, nachdem durch Kochen das überschüssige Iod verjagt ist, gewaschen und bei abgehaltener Luft getrocknet wird. Auch kann man das Bleioxydhydrat mit weingeistigem Iod behandeln, und den Ueberschuss des Iods durch Waschen mit Weingeist entfernen. — Die blass violette Verbindung hält 83,89 Proc. (6 At.) Bleioxyd und 16,28 Proc. (1 At.) Iod. — Sie entwickelt bei starkem Glühen Sauerstoffgas und lässt Iodblei [mit Bleioxyd]. Sie zieht die Kohlensäure der Luft an, ohne Iod zu entwickeln. Stärkere Säuren machen daraus Iod frei. In Kalilauge löst sie sich allmählig. Sie wird durch Kochen mit Wasser nur langsam zersetzt, und tritt an Weingeist kein Iod ab. — Um die blaue Verbindung a zu erhalten, muss man zu Bleioxydhydrat, Iod und Wasser einige Tropfen salpetersaures oder essigsauers Bleioxyd fügen. JAMES (N. J. Pharm. 3, 356). — [Sollte die Verbindung b =  $PbJ + 11PbO, JO$  sein, und sich die Verbindung a davon durch geringeren Gehalt an Bleioxyd unterscheiden?] ]

E. *Iodsaures Bleioxyd.* — Iodsäure und iodsaures Kali oder Natron fällen das salpetersaure Bleioxyd sogleich. PLEISCHL (Schw. 45, 18). — Weißes Pulver, nach dem Trocknen wasserfrei. Es entwickelt bei gelindem Glühen in einer Retorte viel Iod und Sauerstoffgas, und lässt 52,25 Proc. gelbbraunen Rückstand, neben Bleioxyd Iodblei haltend, das beim Auflösen in Essigsäure bleibt. RANMELBERG (Pogg. 44, 566). Es gibt mit concentrirter Salzsäure Chlorgas, Wasser, gelöstes Dreifachchloriod und krystallisches Chlorblei. FILHOZ.  $PbO, JO + 6HCl = PbCl + JCl_3 + 6HO + 3Cl$ . Es löst sich sehr wenig in Wasser, PLEISCHL, und etwas schwierig in Salpetersäure. RANMELBERG.

F. *Halb-überiodsaures Bleioxyd.* — Man fällt salpetersaures Bleioxyd durch halb-überiodsaures Natron, in der

kleinsten Menge warmer, verdünnter Salpetersäure gelöst. Nur wenn man zur Lösung zuviel Salpetersäure anwandte, hält das Filtrat Ueberiodsäure, und liefert dann bei der Digestion mit kohlen-saurem Bleioxyd noch mehr Bleisalz. Auch das einfach-überiodsaure Natron fällt aus salpetersaurem Bleioxyd halb-überiodsaures Bleioxyd, und die darüberstehende Flüssigkeit hält freie Säure. — Weisses Pul-ver, nach dem Trocknen, oder Erwärmen, durch Wasser-verlust, gelblich. — Wird durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure, nicht in wässriger Ueberiodsäure und reinem Wasser. BENCKISEN (Ann. Pharm. 17, 254).

### Blei und Brom.

**A. Brom-Blei.** — 1. Durch Behandeln von Bleioxyd mit wässrigem Hydrobrom. Bleioxyd mit wässrigem Brom bildet au-gleich Bleihyperoxyd. — 2. Durch Füllen eines Bleisalzes mit wässrigem Bromkalium. BALARD. — Nach (2) weisses Kry-stallpulver, BALARD; schießt aus der Lösung in heissem Was-ser in weissen glänzenden Nadeln an. LÖWIG. Nach scharfem Trocknen von 6,6302 spec. Gew. KARSTEN. Schmilzt in star-ker Hitze zu einer rothen Flüssigkeit, BALARD; gesteht, wenn die Schmelzung bei abgehaltener Luft statt fand, beim Er-kalten zu einer weissen hornähnlichen Masse, LÖWIG; stößt beim Schmelzen an der Luft wenig weisse Nebel aus, und gesteht dann beim Erkalten zu gelbem Bleioxyd-Bromblei, BALARD. Salpetersäure entwickelt aus dem pulvrigen Brom-blei Brom, Vitriolöl entwickelt Brom und Hydrobrom; dage-gen zeigt nach dem Schmelzen blofs kochendes Vitriolöl zer-setzende Wirkung. BALARD. Das Bromblei löst sich wenig in kaltem Wasser, leichter in heissem oder in solchem, wel-ches Salz-, Salpeter- oder Essig-Säure hält. LÖWIG. Es löst sich langsam in kaltem, schnell in warmem wässrigen salz- oder salpeter-sauren Ammoniak. WITTSTEN,

			Löwig.
Pb	104	57,02	59,3
Br	78,4	42,98	40,8
PbBr	182,4	100,00	100,0

**B. Bleioxyd-Bromblei.** — 1. Man glüht Bromblei an der Luft, bis es keine weisse Nebel mehr entwickelt. BA-LARD. — 2. Man erhitzt kohlen-saures Bleioxyd-Bromblei bis zur Austreibung der Kohlensäure, LÖWIG. — 3. Man stellt Bromblei mit Bleizuckerlösung einige Tage unter Schütteln zusammen. Das Filtrat hält freie Essigsäure. BRANDES (Ann. Pharm. 10, 275). — Nach (1 u. 2) schön gelb, BALARD; nach (3) gelbweiss, nach völliger Entwässerung bei 140° gelblich, wird beim Erhitzen citronengelb, rothgelb, dann braunroth, nach dem Erkalten wieder gelbweiss; bis zum Schmelzen erhitzt, stößt es dicke weisse Nebel aus, und gesteht beim Erkalten zu einer gelbweissen, durchscheinenden, perlglän-zenden Masse, Es liefert, in der Hitze durch Chlorgas zer-

setzt, 94,981 Proc. Chlorblei, ist also =  $\text{PbBr}, \text{PbO}$ .  
BRANDES.

**C. Bromsaures Bleioxyd.** — 1. Nur bei concentrirten Lösungen fällt Bromsäure und bromsaures Kali aus Bleisalzen ein weißes Pulver. BALARD. — 2. Man löst kohlen-saures Bleioxyd in erwärmter Bromsäure und lässt krystallisiren. RAMMELSBURG. — Kleine glänzende luftbeständige Krystalle, mit denen des Strontiansalzes isomorph. — Sie verlieren ihr Wasser nicht im Vacuum über Vitriolöl. Sie fangen bei  $180^\circ$  an, sich unter starker Gasentwicklung zu zersetzen, unter Bildung von braunem Bleioxyd, welches bei stärkerem Erhitzen zu rothem, dann zu gelbem reducirt wird, und, mit Bromblei verbunden, zurückbleibt. In 75 Th. kaltem Wasser löslich. RAMMELSBURG (Pogg. 53, 96).

	Krystallisirt.		RAMMELSBURG.
PbO	112	46,78	46,89)
BrO <sup>5</sup>	118,4	49,46	
HO	9	3,76	
<hr/>			
PbO, BrO <sup>5</sup> + Aq	239,4	100,00	

**D. Kohlen-saures Bleioxyd-Bromblei.** — Gleiche Atome Bromblei und kohlen-saures Bleioxyd, mit Wasser gekocht, bilden eine unlösliche Verbindung, in der Hitze leicht schmelzbar, dann die Kohlensäure entwickelnd. LÖWIG.

### Blei und Chlor.

**A. Chlor-Blei.** — *Plumbum corneum, Hornblei.* — Kommt als *Cotunnit* vor. — 1. Das Blei absorhirt das Chlorgas sehr langsam und ohne Feuerentwicklung. — 2. Salzsäure bildet mit Bleioxyd oder Bleisalzen Chlorblei, und gelöste Chlormetalle fallen es aus Bleisalzen als ein Krystallpulver. — 3. Mit metallischem Blei erzeugt die Salzsäure nur sehr langsam, unter Mitwirken der Luft, Chlorblei. Beim Kochen damit, unter Entwicklung von Wasserstoffgas. — Nach (2) weißes Krystallpulver, *Magisterium Plumbi*; aus einer heißen Auflösung in Wasser oder wässrigen Säuren krystallisirt, weiße, seidenglänzende, 6seitige Nadeln und Blättchen. Es schmilzt noch unter der Glühhitze und gesteht beim Erkalten zu einer durchscheinenden, weißen, hornähnlichen Masse. Ist nach J. DAVY, bei abgehaltener Luft, in heftiger Rothglühhitze nicht verdampfbar. Spec. Gew. des gefällten 5,8022, des bei abgehaltener Luft geschmolzenen 5,6824 KARSTEN.

	J. DAVY. DÖBEREINER.				Oder:	BERZELIUS. KIRWAN.			
Pb	104	74,6	74,22	75,76	PbO 112	80,84	80,26	81,77	
Cl	35,4	25,4	25,78	24,24	Cl-O 27,4	19,66	19,74	18,98	
PbCl	139,4	100,0	100,00	100,00		139,4	100,00	100,00	100,00

Verdampft zum Theil, bei Luftzutritt geglüht, nebst überschüssigem Chlor, Bleioxyd-Chlorblei zurücklassend. DÖBEREINER (Schw. 17, 255). — Verwandelt sich beim Schmelzen mit

Schwefel zum Theil in Schwefelblei. A. VOGEL. — Wird in der Glühhitze durch Kohlenoxydgas völlig in Phosgen gas und Blei zersetzt. GÖBEL (*J. pr. Chem.* 6, 300). — Liefert mit Phosphorwasserstoffgas bei mäßigem Erwärmen Salzsäure, Phosphor und metallisches Blei. H. ROSE (*Pogg.* 24, 324). — Zerfällt mit wässriger unterchloriger Säure in Bleihyperoxyd und Chlorgas. BALARD. — Wird durch wässrige Alkalien in viertel-salzsäures Bleioxyd verwandelt. — Das Chlorblei löst sich langsam in 135 Th. Wasser von 19,5°, BISCHOF, in weniger kochendem. Von kaltem Wasser, welches Salzsäure hält, braucht es 1626 Th., also das 12fache zur Lösung, BISCHOF; die wässrige Lösung wird daher durch Salzsäure gefällt, H. ROSE; umgekehrt löst concentrirte Salzsäure das Chlorblei reichlich und wird durch Wasser gefällt, GM. Auch eine, selbst verdünnte, Lösung des Chlorcalciums fällt die wässrige Lösung, so dass 1 Th. Chlorblei in 534 Th. Wasser gelöst bleibt. BISCHOF (*Schw.* 64, 76). Die Lösung in concentrirter Salzsäure wird nicht durch Hydrothion gefällt; bei Wasserezusatz sogleich. WACKENRODER. Das Chlorblei löst sich ziemlich reichlich in wässrigen unterschwefligsauren Alkalien. HERSCHEL. Auch in wässrigem essigsäuren Natron. Fällt man daher 100 Th. Bleizucker, in Wasser gelöst, durch 59,7 Th. Kochsalz, so fallen bloß 48 bis 48 Th. Chlorblei nieder; das Filtrat setzt bei weiterem Abdampfen, unter Entwicklung von Essigsäure, noch das meiste Chlorblei [oder Bleioxyd-Chlorblei?] ab, so dass zuletzt nur noch 4,4 Th. gelöst bleiben. Wenig Kochsalz, zur Bleizuckerlösung gefügt, gibt einen, beim Schütteln verschwindenden Niederschlag; wenig Bleizuckerlösung, zur Kochsalzlösung gesetzt, gibt einen bleibenden; wenn aber der Kochsalzlösung essigsäures Natron beigemischt ist, gar keinen Niederschlag. ANTHON (*Repert.* 76, 329). — Das Chlorblei löst sich sehr wenig in 76procentigem Weingeist, in der Wärme nicht reichlicher, und nicht in 94procentigem. BISCHOF.

B. *Bleioxyd-Chlorblei.* — a.  $8\text{PbCl}, \text{PbO}$ . — 4 Th. Chlorblei, mit 1 Th. Bleiglätte gegläht, liefern ein geschmolzenes, blättriges, perlgraues Gemisch, welches, mit Wasser zerrieben, zu einer voluminösen Masse aufschwimmt. VAUQUELIN.

b.  $\text{PbCl}, \text{PbO}$ . — Durch Glühen von Chlorblei an der Luft, bis es keine Dämpfe mehr ausstößt, oder durch Zusammenschmelzen von gleichen Atomen Chlorblei und kohlen-säurem Bleioxyd, wobei die Kohlensäure frei wird. Das Gemisch ist im geschmolzenen Zustande dunkelgelb, und wird beim Erkalten erst citronengelb, dann perlfarben und krystallisch. DÖBEREINER. Lässt man gepulvertes krystallisches Chlorblei einige Tage mit ziemlich concentrirter Bleizuckerlösung zusammen, so nimmt es unter Freimachung von Essigsäure Bleioxyd auf, und bildet ein weißes Pulver, nach dem Waschen und gelinden Trocknen 2 bis 2,5 Proc. Wasser haltend, die bei stärkerem Erhitzen unter erst gelbweißer, dann hellgelber Färbung entweichen, worauf der Rückstand zu einer

denkgelben, weiße Nebel ausstossenden Flüssigkeit schmilzt, die zu einer fast weissen Masse erstarrt und 55,36 Proc. Chlorblei auf 44,45 Bleioxyd hält. **BRANDES** (*Ann. Pharm.* 10, 278).

c.  $\text{PbCl}_2, 3\text{PbO}$ . — *Bleierz von Mendip oder Mendipit.* — Gerad rhombische Säule.  $u : u' = 77^\circ 33'$ ; spaltbar nach p und u; spec. Gew. 7,977; härter als Gyps; gelbweiss, demantglänzend, durchscheinend; verknistert beim Erhitzen und erscheint nach dem Erkalten gelber; schmilzt sehr leicht; liefert auf der Kohle vor dem Löthrohr Blei, unter Ausstossung saurer Dämpfe. Das bei der Analyse gefundene kohlen-saure Bleioxyd, dessen Menge veränderlich ist, und die Kieselerde sind als Beimengungen zu betrachten. **BRANDELIUS** (*Pogg.* 1, 272).

	<i>Mendipit.</i>		<i>BRANDELIUS.</i>
$\text{PbCl}_2$	139,4	88,86	84,68
$3\text{PbO}$	224	61,64	55,92
$\text{PbO}, \text{CO}_2$			7,55
$\text{SiO}_2$			1,46
$\text{HO}$			0,54
$\text{PbCl}_2, 3\text{PbO}$	363,4	100,00	100,00

d.  $\text{PbCl}_2, 3\text{PbO}$ . — a. *Trocken.* — 1. Man schmelzt 1 At. Chlorblei mit 3 At. Bleioxyd zusammen. — 2. Man schmelzt die gewässerte Verbindung. Grüngelb, von blättrigem Gefüge und blaßgelbem Pulver. **DÖBEREINER.** —  $\beta$ . *Gewässert.*  $\text{PbCl}_2, 3\text{PbO} + \text{HO}$ , oder *vierteil-salpetersaures Bleioxyd*,  $4\text{PbO}, \text{HCl}$ . — 1. Man zersetzt Chlorblei durch ein wässriges Alkali. **BRANDELIUS** fällt in Wasser gelöstes Chlorblei durch Ammoniak. — 2. Man fällt Bleiessig durch Kochsalzlösung. **BRANDELIUS.** — 3. Man zersetzt Kochsalzlösung durch Bleioxyd. **SCHERL** zeigte, dass sich auf diese Weise aus Kochsalz das Natron abscheiden lässt. Nach **VAUQUELIN** (*Scher. J.* 4, 51) sind auf 1 Th. Kochsalz 7 Th. (etwas mehr als 4 At.) feingepulverte Bleiglätte nöthig. Das Gemenge, mit Wasser zu einem dünnen Brei angemacht, wird weiss, und verdickt sich unter Aufquellen des Bleioxyds, daher wiederholter Zusatz von Wasser und Durcharbeiten nöthig ist; verdünnt man nach 4 Tagen mit Wasser und filtrirt, so hält das Filtrat bloß Aetznatron, in dem wenig Chlorblei gelöst ist, aber kein Kochsalz mehr. — Nach neueren Versuchen von **ANTHON** (*Repert.* 77, 105) wird selbst bei der 10fachen Menge von Bleioxyd in 12 Tagen bei öfterem Schütteln das Kochsalz nur zur Hälfte zersetzt. — Weiss lockere Masse. Geht beim Erhitzen unter Verlust von 7 Proc. Wasser in  $\text{PbCl}_2, 3\text{PbO}$  über; tritt an Säuren Bleioxyd ab, während Chlorblei zurückbleibt. Löst sich fast gar nicht in Wasser, wenig in wässrigem Natron. **VAUQUELIN.**

e.  $\text{PbCl}_2, 5\text{PbO}$ . — Durch Zusammenschmelzen von 1 At. Chlorblei mit 5 Bleioxyd. Pomeranzengelb, von hochgelbem Pulver. **DÖBEREINER.**

f. *Casseler Gelb.* — Wird gewöhnlich bereitet durch Schmelzen eines Gemenges von 1 Th. Salmiak mit ungefähr 10 Th. Massicot, Menge oder Bleiweiss. Da ein Theil des Salmiaks unzersetzt verdampft, so hält die Verbindung ungefähr 7 At. Oxyd auf 1 At. Chlorblei. Ein Theil des Blei's wird hierbei durch Ammoniak reducirt. Sie ist schön gelb, und blättrig-strahlh krystallisirt.

c. *Chlorigsaures Bleioxyd.* — Man fällt chlorigsauren Baryt, welcher viel freie chlorige Säure hält und überschüssig ist, durch einfach-salpetersaures Bleioxyd, und wäscht

den Niederschlag mit Wasser. Ueberschüssiges salpetersaures Bleioxyd würde den Niederschlag zum Theil lösen. — Schwefelgelbe Krystallschuppen. Zersetzt sich bei  $126^{\circ}$  mit einer Art von Explosion. Entzündet Schwefelblumen, die mittelst eines Glasstabes damit zusammengerieben werden. Schwärzt sich anfangs in Hydrothiongas, wird dann sogleich weiß, durch Umwandlung in schwefelsaures Bleioxyd. Entwickelt mit einem Gemisch von Vitriolöl und gleichviel Wasser reines chlo rigsaures Gas, besonders bei  $40$  bis  $50^{\circ}$ , und gibt  $88,75$  Proc. schwefelsaures Bleioxyd. MILLON (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 327).

	Krystallisirt.		MILLON.
Pb	118	65,34	65,39
ClO <sub>3</sub>	59,4	84,66	
PbO, ClO <sub>3</sub>	171,4	100,00	

D. *Chlorsaures Bleioxyd*. — Durch Auflösen des Bleioxyds in wässriger Chlorsäure erhält man das Salz in weissen, glänzenden Blättchen, deren Auflösung farblos ist, süß und herb schmeckt und Lackmus nicht röthet. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 95, 127).

E. *Ueberchlorsaures Bleioxyd*. — Die Lösung des Bleioxyds in erwärmter wässriger Ueberchlorsäure liefert kleine Säulen von süßem und sehr schrumpfendem Geschmacke, in ungefähr gleichen Theilen Wasser löslich, nicht zerfließlich. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 306).

F. *Kohlensaures Bleioxyd-Chlorblei*. — Kommt vor als Hornblei oder Bleihornetz. Quadratische Säulen. Fig. 28, 32, 33, 39 u. a. Gestalten; p : e =  $128^{\circ} 6'$ . BROOKE. Spec. Gew. 6,06; härter als Gyps; farblos, durchscheinend. — Kocht man 1 At. kohlensaures Bleioxyd mit 1 At. (oder mehr) Chlorblei und mit Wasser, so verliert das Wasser bald seinen süßen Geschmack, indem das Chlorblei durch Verbindung mit dem kohlensauren Bleioxyd unauflöslich gemacht wird. — Weißes, schweres Pulver. — Die natürliche und die künstliche Verbindung schmilzt sehr leicht, und verwandelt sich bei höherer Temperatur, unter Kochen und Verlust von 7,75 Proc. Kohlensäure, in das Bleioxyd-Chlorblei b. DÖBEREINER (*Schw.* 17, 251), BERZELIUS (*Syst. d. Mineral.* 241).

	Hornblei.	KLAPROTH'S Analyse, neu berechnet.	
PbCl	139,4	50,99	53,23
PbO	118	40,96	42,99
CO <sub>2</sub>	22	8,05	6,00
PbCl + PbO, CO <sub>2</sub>	278,4	100,00	102,73

G. *Phosphorigsaures Bleioxyd-Chlorblei*. — Bleisalze fallen aus, in Wasser gelöstem und mit einem Alkali neutralisirten, Dreifachchlorphosphor eine Verbindung von phosphorigsaurem Bleioxyd und Chlorblei, aus welcher kochendes Wasser letzteres aufnimmt. BERZELIUS.

H. *Phosphorsaures Bleioxyd-Chlorblei*. — PbCl + 3(3PbO, cPO<sub>4</sub>). — Hierher gehört das Buntbleierz (Grünbleierz und

**Braunbleierz.** Krystem 6gliedrig. Fig. 131, 135, 137, 138 u. a. Gestalten.  $r : r' = 81^\circ 46'$ ;  $r : \sigma = 130^\circ 53'$ . Wenig spaltbar nach  $r$  und  $\sigma$ . HAUY. Spec. Gew. 6,9 bis 7,0; von der Härte des Apatits. Verschieden gefärbt, fettglänzend, durchscheinend. Leicht schmelzbar, erstarrt beim Erkalten unter lebhaftem Erglühen zu einer eckigen Krystallmasse. Liefert, mit kohlensaurem Natron auf der Kohle geschmolzen, Blei. Seine Lösung in Salpetersäure trübt salpetersaures Silberoxyd. — Das Chlorblei ist in einigen dieser Erze zum Theil durch Fluorcalcium vertreten, und das drittel-phosphorsaure Bleioxyd durch drittel-phosphorsauren Kalk, oder drittel-arsensaures Bleioxyd. Die kalkhaltigen Erze kann man mit FUCHS als Gemische von Apatit und Buntbleierz betrachten. Die arsenhaltenden schmelzen auf der Kohle vor dem Löthrohr unter Reduction von Blei. H. ROSE.

		W O H L E N.					
<i>Buntbleierz.</i>		a	b	c	d		
10PbO	1120	82,26	82,29	80,55	82,46	75,59	
Cl—O	27,4	2,01	1,99	1,99	1,95	1,89	
3cPO <sup>5</sup>	214,2	15,73	15,73	14,13	15,50	1,32	
AsO <sup>5</sup>				2,30	Spur	21,20	
Fe <sup>2</sup> O <sub>3</sub>			Spur		Spur	Spur	
CuO				Spur			
		1861,6	100,00	100,00	98,97	98,91	100,00
		K R Y S T A L L E N.					
<i>Oder:</i>		e	f	g			
PbCl	139,4	10,24	10,09	10,08	9,92		
CaF				0,18	0,14		
3(3PbO, cPO <sup>5</sup> )	1222,2	89,76	89,91	89,11	89,17		
3CaO, cPO <sup>5</sup>				0,68	0,77		
Fe <sup>2</sup> O <sub>3</sub>			Spur				
		1861,6	100,00	100,00	100,00	100,00	
		K R Y S T A L L E N.					
		h	i	k			
PbCl		9,66	10,64	10,84			
CaF		0,22	0,25	1,09			
3(3PbO, cPO <sup>5</sup> )		89,27	81,66	77,02			
3CaO, cPO <sup>5</sup>		0,85	7,46	11,05			
Fe <sup>2</sup> O <sub>3</sub>			Spur				
		100,00	100,00	100,00			

a ist Grünbleierz von Tschoppau. — b. Weiße Varietät von Tschoppau. — c. Erz von Leadhills, in morgenrothen 6seitigen Säulen. — d. Erz von Johannegeorgenstadt, in wachsgelben zugespitzten Säulen. WÖHLER. — e. Krystallisiertes Braunbleierz von Poullaouen. — f. Dessgl. aus England. — g. Dessgl. von Bleistadt, von 7,009 spec. Gew. — h. Dessgl. von Mies, von 6,988 spec. Gew. — i. Traubiges Braunbleierz von Mies, von 6,444 spec. Gew. — k. Traubiges Braunbleierz von Grube Sonnenwirl bei Freiberg, von 6,092 spec. Gew. (BREITHAUP'S *Polysphärit*). KERSTEN (*Schw.* 69, 1). — In BREITHAUP'S *Hedysphän*, von Longbanshyttan, von 5,496 spec. Gew., fand KERSTEN: PbCl 10,29, — 3CaO, PbO<sup>5</sup> 13,51, — 3CaO, AsO<sup>5</sup> 12,98, — 3PbO, AsO<sup>5</sup> 60,10 (Verlust 1,12). — In einem pomeranzengelben Phosphorbleierz von Wanlockhead fand VERNON (*Phil. Mag. Ann.* 1, 321; auch *Schw.* 52, 187): PbCl 10,07, — 3PbO, cPO<sup>5</sup> 87,66, — PbO, CrO<sub>3</sub> 1,20, — Kalk, Kieselerde, Eisenoxyd, Wasser und verbrennliche Materie 0,40.

**I. Chlorblei-Schwefelblei.** — Fällt man ein Bleisalz, z. B. wässriges Chlorblei, durch ein Gemisch von Hydrothionwasser und Salzsäure, so entsteht ein erst gelbrother, dann rother Niederschlag, ungefähr 56 Proc. (3 At.) Schwefelblei auf 44 Proc. (2 At.) Chlorblei haltend. Er verwandelt sich



durch überschüssiges Hydrothionwasser unter Schwärzung in reines Schwefelblei; auch durch Kochen mit Wasser, welches das Chlorblei auszieht; auch schwärzt er sich durch Kali, welches das Chlor entzieht. HÖNFELD (*J. pr. Chem.* 7, 37). — Leitet man durch eine Lösung von  $\frac{1}{2}$  Th. Bleizucker in 100 Th. Wasser, mit 10 Th. Salzsäure von 1,168 spec. Gew. versetzt, Hydrothiongas, so entsteht ein schön kermesinrother Niederschlag von Chlorblei-Schwefelblei. — Hält die Lösung 1 Th. Bleizucker, 112 Wasser und 14 concentrirte Salzsäure, so bewirkt Hydrothion einen gelben Niederschlag, welcher an kochendes Wasser das Chlorblei abtrifft, während schwarzes Einfachschwefelblei bleibt. — Wendet man statt der 14 Th. conc. Salzsäure 14 Th. eines vor 2 Tagen bereiteten und Untersalpetersäure haltenden Gemisches von 2 Th. conc. Salzsäure und 1 Salpetersäure an, so bewirkt Hydrothion erst nach einiger Zeit einen zuerst gelbrothen, dann zinnoberrothen körnigen Niederschlag. (Längeres Durchleiten von Hydrothiongas würde den Niederschlag erst kermesinroth, dann braun und schwarz färben.) Der körnige Niederschlag geht durch Kochen mit Wasser, welches viel Chlorblei auszieht, in ein braunrothes lockeres Pulver über, welches sich dann nicht weiter verändert, aber beim Erhitzen für sich in einer Glasröhre unter Entwicklung von Schwefel und Hydrothion zu einer braunen Masse schmilzt. Hierauf hätte die Untersalpetersäure aus dem Hydrothion Schwefel gefällt, und der rothe Niederschlag ist eine Verbindung von Chlorblei mit Mehrfachschwefelblei. REINSCH (*Rept.* 56, 163; *J. pr. Chem.* 13, 180).

K. Schwefelsaures Bleioxyd-Chlorblei. — 1 At. Chlorblei schmilzt leicht und dünn mit 1, 2 oder 4 At. schwefelsaurem Bleioxyd zusammen. Bei 1 At. schwefelsaurem Bleioxyd erhält man einen weissen, krystallischen, wenig blässigen Schmelz; bei 2 oder 4 At. einen wenig krystallischen. BARRAZ (*Ann. Chim. Phys.* 43, 298).

L. Chlorblei-Iodblei. — Kalte Salzsäure wirkt nicht merklich auf Iodblei; kochende löst es mit blassrothgelber Farbe, und gibt beim Erkalten blassgelbe 4seitige Nadeln, aus welchen Wasser allmählig das Chlorblei auszieht. LABOURE (*N. J. Pharm.* 4, 336).

#### Blei und Fluor.

A. Fluor-Blei. — Die Flusssäure greift bei keiner Temperatur unter ihrem Siedpunkte das Blei an. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Man fällt Bleiessig oder Bleizuckerlösung durch Flusssäure, SCHEELÉ, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, oder behandelt kohlen-saures Bleioxyd mit Flusssäure, BERZELIUS, oder mit einem flusssäuren Alkali, SCHEELÉ. — Weisses, nicht krystallisches Pulver, SCHEELÉ, leicht schmelzbar, dann zu einer gelben Masse erstarrend, BERZELIUS. — Zersetzt sich nicht beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen, entwickelt dagegen an der Luft, oder beim Hinzutreten von Wasserdampf Flusssäure. BERZELIUS. — Zerfällt beim Erhitzen mit Schwefel in einer Glasretorte in Schwefelblei und in schwefligsaures und Fluorsilicium-Gas. Phosphor und Iod wirken kaum ein. UNVERDORREN (*N. Tr.* 9, 1, 89). — Vitriolöl entwickelt daraus schon in der Kälte Flusssäure. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Wässriges Ammoniak entzieht soviel Säure, dass die folgende Verbindung entsteht. Das Fluorblei löst sich sehr wenig in

Wasser und nicht reichlicher in wässriger Flusssäure, **BERZELIUS** (*Pogg.* 1, 31); in größerer Menge wird es von Salzsäure und Salpetersäure aufgenommen, **GAY-LUSSAC** u. **THÉNARD**, bei deren Abdampfen es zersetzt wird, **BERZELIUS**.

**B. Bleioxyd-Fluorblei.** — 1. Man zersetzt Fluorblei durch wässriges Ammoniak. — 2. Man schmelzt ein Fluor-Alkalimetall mit Bleioxyd und laugt die gepulverte Masse mit Wasser aus, wobei es zurückbleibt. — Schmeckt zusammenziehend. Löst sich, nach Entfernung der salzhaltigen Flüssigkeit, in reinem Wasser auf. Die Lösung setzt an der Luft eine aus kohlen-saurem Bleioxyd und Fluorblei bestehende Rinde ab. **BERZELIUS**.

**C. Fluor-Boronblei.** —  $\text{PbF}, \text{BF}_3$ . — Man fügt zu 4fach-flusssäurer Boraxsäure so lange in kleinen Portionen kohlen-saures Bleioxyd, bis ein Niederschlag entsteht. Durch Erkalten der zur Syrupdicke abgedampften Lösung erhält man lange Nadeln; durch langsames Verdunsten kurze, 4seitige Säulen oder Tafeln. Schmeckt süß zusammenziehend, hinterher säuerlich. Wird durch längeres Kochen mit Wasser oder Weingeist in ein sich auflösendes saures und in ein zurückbleibendes basisches Salz, welches ein weißes Pulver ist, zersetzt. Eine andere, leicht schmelzbare, basische Verbindung erhält man durch Erhitzen des Fluor-Boronblei's mit Bleioxyd. Aus dieser nimmt Wasser ein basisches Bleisalz auf, dessen Auflösung durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird. **BERZELIUS**.

**D. Fluorblei-Chlorblei.** —  $\text{PbCl}, \text{PbF}$ . — 1. Man fällt wässriges Fluornatrium durch eine kochende wässrige Lösung des Chlorblei's. — 2. Man fällt eine wässrige Lösung von 9 Th. Fluornatrium und 3 Kochsalz durch Bleizucker. — Weißes Pulver, in der Hitze ohne Verlust von Wasser oder Säure schmelzend. Löst sich wenig in Wasser, und zwar ohne Aenderung des Bestandtheilverhältnisses im zurückbleibenden Theile. Löst sich leicht in Salpetersäure. **BERZELIUS**.

#### Blei und Stickstoff.

**A. Salpetrigsaures Bleioxyd.** — a. Viertel. — Man kocht ungefähr 12 Stunden lang in einem langhalsigen Kolben 1 Th. einfach-salpetersaures Bleioxyd mit  $1\frac{1}{4}$  Th. oder mehr Blei und ungefähr 50 Wasser, filtrirt und kühlt zum Krystallisiren ab. **BERZELIUS** (*Geb.* 40, 194 u. 200; 46, 156), **CHEVREUL** (*Ann. Chim.* 83, 79; *Ausz. Gib.* 46, 176). Die Lösung färbt sich beim Kochen zuerst gelb, durch Bildung des gelben Salzes B, b, hierauf entfärbt sie sich und gibt beim Erkalten das gewünschte Salz. **CHEVREUL**. Bei zu kurzem Kochen erhält man ziegel-farbige Nadeln, durch das Salz B, a verunreinigt. **CHEVREUL, PELIGOT**. — Die Bildung des Salzes erfolgt nach **BERZELIUS** und **CHEVREUL** auch bei völlig abgehaltener Luft, und unter einiger Stickoxydentwicklung. Der Vorgang ist also wohl folgender:  $5(\text{PbO}, \text{NO}^5) + 11\text{Pb} = 4(4\text{PbO}, \text{NO}^3) + \text{NO}^3$ . Hier-nach kommen auf 5 . 166 Th. (5 At.) salpetersaures Bleioxyd 11 . 104

(11 At.) Blei = 100 Th. : 188 Th. Nach CHEVREUL nehmen 100 Th. salpetersaures Bleioxyd bei sehr langem Kochen 135, und nach BERZELIUS 127 Th. Blei auf, was obiger Formel entspricht. 890 Th. salpetersaures Bleioxyd müssten nach der Formel 1990 Th. Salz liefern, CHEVREUL erhielt ungefähr 1797 Th.

Blass fleischrothe, seidenglänzende, zu Sternen vereinigte Nadeln, CHEVREUL; blass rosenrothe Nadeln, bei raschem Abkühlen der Lösung weißes Pulver, PELIGOT. Reagirt stark alkalisch; ist in trockenem Zustande luftbeständig. — Verliert sein Wasser erst über 100°. PELIGOT. Verliert schon bei 100° etwas Säure, beim Glühen alle, CHEVREUL, und zwar ohne Schmelzung, BERZELIUS. Fällt man aus der Lösung einen Theil des Oxyds durch Schwefel- oder Köhlen-Säure, so wird sie gelb; aus 100 Th. des gelösten Salzes fällt kohlen-saures Gas 34,8 Th. Oxyd. CHEVREUL. Löst man das Salz in kalter Salpetersäure, oder conc. Essigsäure, die man allmählig zufügt, dass keine Erhitzung eintritt, so erhält man ohne Entwicklung eines Gases eine gelbe Flüssigkeit. Die essigsäure Lösung von 100 Th. Salz, mit Bleihyperoxyd geschüttelt, nimmt 49,5 Th. auf, unter Verwandlung des salpetrigsauren Bleioxyds in salpetersaures. PELIGOT. Das Salz löst sich in 143 Th. Wasser von 25°, in 33 kochendem, CHEVREUL; in 1250 Th. kaltem Wasser, in 34,5 kochendem, PELIGOT.

			BERZELIUS.	PELIGOT.	CHEVREUL.
4PbO	448	90,50	90,88	90,52	90,1
NO <sup>3</sup>	88	7,68	7,74	8,81	9,9
HO	9	1,82	1,88	1,93	
4PbO, NO <sup>3</sup> + Aq	495	100,00	100,00	101,76	100,0

PELIGOT fand im Salze 3,43 Stickstoff; dies gibt 9,31 salpetrige Säure (14 : 88 = 3,43 : 9,81).

b. *Einfach.* — Man leitet durch die Lösung von a in heissem Wasser kohlen-saures Gas, welches  $\frac{3}{4}$  des Bleioxyds fällt, und lässt das gelbe Filtrat freiwillig, CHEVREUL, oder im Vacuum verdunsten, PELIGOT. Beim Abdampfen in der Wärme entweicht salpetrige Säure. CHEVREUL. — Gelbe lange Säulen, PELIGOT, gelbe Blättchen, CHEVREUL. Sehr leicht zersetzbar; sehr leicht in Wasser löslich. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* 77, 87; auch *Ann. Pharm.* 39, 338).

B. *Untersalpetersaures Bleioxyd.* — a. *Zweiseibentel, oder Viertel?* — 1. Man kocht die Lösung des Salzes B, b mit Bleioxyd. — 2. Man kocht 166 Th. (1 At.) salpetersaures Bleioxyd mit 156 Th. (1½ At.) Blei und sehr viel Wasser, und lässt das gelbe Filtrat zum Krystallisiren erkalten. Es entwickelt sich hierbei immer Stickoxydgas. Bei mehr als 2 At. Blei und längerem Kochen erhält man eine farblose Lösung von viertel-salpetrigsaurem Bleioxyd, und bei kürzerem Kochen eine blassgelbe Flüssigkeit, welche beim Erkalten ein Gemenge der Salze B, a und B, b anschiefsen lässt, durch kochendes Wasser, welches letzteres Salz auszieht, scheidbar. PELIGOT. Betrachtet man das Salz als viertel-saures, so möchte die Formel bei seiner Bildung sein:  $8(\text{PbO}, \text{NO}^2) + 5\text{Pb} = 2(4\text{PbO}, \text{NO}^2) + \text{NO}^2$ ; bei der von PELIGOT vorgeschlagenen Annahme, es

sei  $\frac{1}{2}$ -saures Salz, ist nicht wohl eine Formel aufzufinden. — Pomeranzengelbe Säulen, welche ihr Wasser erst über  $100^\circ$  verlieren. — Sie lösen sich in concentrirter Essigsäure, welche man allmählig zufügt, damit keine Erhitzung eintritt, ohne Entwicklung eines Gases; die gelbe Lösung von 100 Th. Salz löst 27 Th. Bleihyperoxyd unter Entfärbung und Bildung von salpetersaurem Bleioxyd auf. Bei der Zersetzung des Salzes durch Barytwasser erhält man salpetersauren und salpetrigsauren Baryt. Die Krystalle lösen sich in 1250 Th. kaltem, in 34 Th. kochendem Wasser. PELIGOT.

Krystallisirt.		PELIGOT.		Berechnung 2.	
Berechnung 1.					
7PbO	784	86,82	86,64	4PbO	448 87,50
2NO <sup>+</sup>	92	10,19	10,41	NO <sup>+</sup>	46 8,98
3HO	27	2,99	3,08	2HO	18 3,52

7PbO, 2NO<sup>+</sup> + 3Aq 908 100,00 100,08 4PbO, NO<sup>+</sup> + 2Aq 512 100,00

PELIGOT fand 3,17 Proc. Stickstoff; dies gibt 10,41 Untersalpetersäure ( $14 : 46 = 3,17 : 10,41$ ). — BERZELIUS erhielt beim längeren Kochen von 1 Th. salpetersaurem Bleioxyd mit  $\frac{1}{2}$  Th. Bleiblech und 50 Wasser und Erkalten bald Krystalle des blassrothen Salzes A, a, bald ziegelfarbige Nadeln. Diese bilden sich, wenn man nicht lange genug kocht, und bestehen nach PELIGOT aus dem blassrothen Salz A, a und dem pomeranzengelben B, a, welche sich durch Behandeln mit unzureichenden Mengen kochenden Wassers, wegen ihrer verschiedenen Löslichkeit, einigermassen scheiden lassen. — Beim Erhitzen von 1 Th. salpetersaurem Bleioxyd mit  $\frac{1}{4}$  (2 At.) Blei und 50 Wasser, bis sich das Blei fast völlig gelöst hatte, erhielt BERZELIUS beim Erkalten ziegelrothe Schuppen, und beim Abdampfen der Mutterlauge dasselbe Salz in ziegelrothen farrenkrautartigen Pusteln, neben dem gelben Salze B, b.

b. *Halb.* — Zuerst von PROUST erhalten, der es als ein salpetersaures Bleisuboxyd betrachtete; von BERZELIUS als halb-salpetrigsaures Bleioxyd angesehen. — Die Lösung von 100 Th. (1 At.) salpetersaurem Bleioxyd in Wasser, mit 78 Th. (etwas über 1 At.) Bleiblech einige Stunden zwischen  $70$  und  $75^\circ$  erwärmt, färbt sich gelb, und setzt beim Erkalten die gelben Schuppen des Salzes ab. Die Einwirkung beginnt zwischen  $50$  und  $55^\circ$ , erfolgt aber zwischen  $70$  und  $75^\circ$  rascher; über  $80^\circ$  zersetzt sich wieder ein Theil des Salzes unter Entwicklung von Stickoxydgas. Im Anfange des Erhitzens setzen sich auch Krystalle von halb-salpetersaurem Bleioxyd ab.

BERZELIUS. — PELIGOT nimmt auf 100 Th. (1 At.) salpetersaures Bleioxyd 68 Th. (1 At.) Blei,  $PbO, NO^+ + Pb = 2PbO, NO^+$ . Hat sich dem krystallisirten Salze wegen zu vielen Blei's und zu langen Kochens pomeranzengelbes Salz B, a beigemischt, so behandelt er es mit wenig heißem Wasser, worin das gelbe Salz B, b löslicher ist, und lässt es krystallisiren. — CHEVRUL kocht das wässrige salpetersaure Bleioxyd mit überschüssigem Blei nur so lange, bis die Flüssigkeit gelb ist; doch gibt er an, dass sich so kein reines Salz erhalten lässt, weil sich ihm bei zu kurzem Kochen halb-salpetersaures Bleioxyd, bei zu langem viertel-salpetrigsaures beigemischt. Nach BERZELIUS erhält man bei 78 Blei auf 100 salpetersaures Bleioxyd nach völliger Lösung des Blei's bloß das gelbe Salz, nicht mit ziegelrothem gemengt; nach PELIGOT mengt sich aber auch bei diesem Verhältnisse schon Salz B, a bei. — 2. Lässt man die aus rauchender Salpetersäure beim Erhitzen aufsteigenden Dämpfe durch in Wasser vertheiltes feines Bleioxyd, so wird es weiß, und löst sich dann völlig zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, welche

beim Abdampfen viel seidenglänzende Schuppen von salpetrigsaurem [oder untersalpetersaurem?] Bleioxyd, nebst wenig salpetersaurem liefert. FRITZSCHE (*J. pr. Chem.* 19, 179).

Gelbe glänzende Blätter und lange platte Nadeln. Sie bläuen Lackmus, BERZELIUS, schmecken schwach süß und schrumpfend, CHEVREUL, und zeigen 2 Axen doppelter Strahlenbrechung, HERSCHEL. — Das Salz verliert sein Wasser erst über  $100^{\circ}$ . PELIGOT. Es verliert schon bei  $100^{\circ}$  etwas Säure, und wird bei stärkerem Erhitzen teigig und dunkler. CHEVREUL. Beim Erhitzen entwickelt es ohne Schmelzung wässrige Säure und rothe Dämpfe. BERZELIUS. Es entwickelt mit erwärmten stärkeren Säuren rothe Dämpfe. BERZELIUS, CHEVREUL. Es löst sich in kalter concentrirter Essigsäure, die man, um Erhitzung zu vermeiden, allmählig zusetzt, ohne Zersetzung, mit gelber Farbe. 100 Th. Salz, in Essigsäure gelöst, lösen 44 Th. Bleihyperoxyd auf; bei der Zersetzung des Salzes durch Barytwasser erhält man salpetrigsauren und salpetersauren Baryt. PELIGOT. Löst man das nach (1) erhaltene Salz in kochendem Wasser, so schießen beim Erkalten gelbe Blätter an; die Mutterlauge, abgedampft und erkaltet, liefert blassgelbe Schuppen, und zuletzt, neben gelben Krystallen, auch weisse körnige; auch findet sich in der Mutterlauge, nachdem durch durchgeleitete Kohlensäure ein Theil des Bleioxyds gefällt wurde, salpetersaures Bleioxyd. CHEVREUL. — Das Salz löst sich in 80 Th. Wasser von  $25^{\circ}$ , in 10,6 kochendem; die gelbe Lösung wird durch Kohlensäure getrübt. CHEVREUL. Die Lösung liefert nur bei sehr langem Kochen mit Bleioxyd, welches sogleich weisslich und flockig wird, das blassrothe Salz A, a. CHEVREUL.

		PELIGOT.	BERZELIUS.	CHEVREUL.
2PbO	224	80,38	79,90	80,0
NO <sup>4</sup>	46	16,50	16,33	13,6
HO	9	3,32	8,33	6,4
				2,84
2PbO, NO <sup>4</sup> + 4Aq	278	100,00	99,56	100,0
PELIGOT fand im Salze 4,97 Proc. Stickstoff.				

BERZELIUS zersetzte die Lösung des halb-sauren Salzes B, b durch soviel Schwefelsäure, dass die Hälfte des Bleioxyds niederfiel, und erhielt beim Verdunsten des gelben Filtrats im Vacuum citrouengelbe Oktaeder, 5,7 Proc. Wasser haltend, welche er als einfach-salpetersaures Bleioxyd betrachtete. Diese hält PELIGOT für ein Gemisch von einfach-salpetersaurem und einfach-salpetersaurem Bleioxyd. — CHEVREUL leitete durch die wässrige Lösung des halb-untersalpetersauren Bleioxyds so lange Kohlensäure, als Bleioxyd niederfiel. Das Filtrat entwickelte beim Abdampfen rothe Dämpfe, und lieferte weisse Nadeln von halb-salpetersaurem Bleioxyd, nebst gelbweissen Schuppen, die dieses Salz nebst halb-salpetersaurem [untersalpetersaurem] Bleioxyd hielten; hierauf gelbe Oktaeder, aus halb-salpetersaurem [untersalpetersaurem] und einfach-salpetersaurem Bleioxyd bestehend.

C. *Salpetersaures Bleioxyd.* — a. *Sechstel.* — Durch Fällung des einfach-salpetersauren Bleioxyds mit Ammoniak und 12stündige Digestion des gewaschenen Niederschlags mit Ammoniak. — Weisses Pulver, von schwach schrumpfendem Geschmacke. — Entwickelt bei mässiger Hitze Wasser, und erscheint dann gelb. aber beim Erkalten wieder weiss; lässt

beim Glühen gelbes pulvriges Bleioxyd. In Wasser fast unlöslich. **BERZELIUS.**

			<b>BERZELIUS.</b>
6 PbO	672	91,43	90,80
NO <sup>5</sup>	54	7,35	7,87
HO	9	1,22	1,83
6 PbO, NO <sup>5</sup> + Aq	735	100,00	100,00

b. *Drittel*. — Man fällt die Lösung des einfach-sauren Salzes durch einen geringen Ueberschuss von Ammoniak, digerirt in verschlossener Flasche, tröpfelt einfach-saures Salz hinzu, digerirt wieder, tröpfelt wieder hinzu u. s. f., bis im Gemisch nur noch ein schwacher Ueberschuss von Ammoniak bleibt, nicht durch den Geruch, sondern blofs durch die Nebel mit darübergehaltener Salzsäure bemerkbar. Hierauf wird der Niederschlag bei abgehaltener Luft gewaschen und getrocknet. — Weisses Pulver. — Verliert beim schwachen Erhitzen das Wasser und wird gelb, beim Erkalten wieder weiss; lässt beim stärkeren Erhitzen Bleioxyd als citronengelbes Pulver. Löst sich wenig in reinem Wasser, nicht in solchem, welches verschiedene, weiter nicht zersetzend wirkende, Salze gelöst enthält. **BERZELIUS.**

			<b>BERZELIUS.</b>
6 PbO	672	83,27	82,98
2 NO <sup>5</sup>	108	13,38	13,52
3 HO	27	3,35	3,50
2(3 PbO, NO <sup>5</sup> ) + 3 Aq	807	100,00	100,00

c. *Halb*. — 1. Man kocht 1 Th. einfach-saures Salz mit 1 Th. Bleioxyd und mit Wasser, filtrirt und lässt krystallisiren. **CHVREUL** (*Ann. Chim.* 83, 70). — 2. Man erhitzt das einfach-saure Salz mit Bleiweiss und Wasser, filtrirt kochend und erkaltet. Die Kohlensäure entwickelt sich so lebhaft, wie wenn freie Salpetersäure vorhanden wäre; auch bei grossem Ueberschuss von Bleiweiss entsteht kein basischeres Salz, denn halb-salpetersaures Bleioxyd wirkt nicht mehr zersetzend auf Bleiweiss. **PELOUZE** (*Ann. Chim. Phys.* 79, 107; auch *J. pr. Chem.* 25, 486). — 3. Man fällt das einfach-saure Salz durch nur soviel Ammoniak, dass nicht alles Bleioxyd niederfällt. **BERZELIUS** (*Güb.* 46, 142). — 4. Beim Kochen des einfach-sauren Salzes mit Zinkoxyd schiefst aus dem Filtrat das halb-saure Salz an **PERSOZ** (*Ann. Chim. Phys.* 38, 191). — Das Salz schiefst beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung in weissen Körnern und perlglänzenden Blättchen und Nadeln von schwach süßem und schrumpfendem Geschmack an. Sie lassen bei gelindem Glühen Mennige, die bei stärkerem zu gelbem Oxyd wird. **BERZELIUS** (*Pogg.* 19, 312). Sie verlieren bei 100° nur wenig Wasser, erst zwischen 160 und 190° langsam alles; bei 200° wird das Salz gelb und entwickelt rothe Dämpfe. **PELOUZE**. — Kohlensäure entzieht dem Salze die Hälfte des Oxyds. **CHVREUL**. Es löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, viel mehr in kochendem. **BERZELIUS, PELOUZE.**

Berechnung 1.				BERZELIUS.	CHEVREUL.	Berechnung 2.				PELOUZE.
3 PbO	224	80,58		80,5	80,14	3 PbO	224	78,05		78,0
NO <sup>5</sup>	54	19,42		19,5	19,86	NO <sup>5</sup>	54	18,81		19,0
						HO	9	8,14		8,1

3 PbO, NO<sup>5</sup> 278 100,00 100,0 100,00 + Aq 287 100,00 100,1

Nach BERZELIUS und CHEVREUL sind die Krystalle wasserfrei, bis auf Verknüsterungswasser, welches beim Erhitzen mit Heftigkeit entweicht; nach PERSOZ und PELOUZE halten sie 1 At. Krystallwasser.

d. *Einfach.* — *Bleisalpeter.* — Erwärmte, verdünnte Salpetersäure löst das Blei nur langsam unter Salpetergasentwicklung; durch Auflösen des Oxyds erhält man dieselbe Verbindung. — Xsystem regnlär. Fig. 1, 2, 4, 13 u. 20; auch in Zwillingkrystallen, wie beim Spinell. HÄIDINGER (*Edinb. J. of Sc.* 1, 102), WACKERNAGEL (*Kastn. Arch.* 5, 295). Spec. Gew. 4,3998 KARSTEN. Die Krystalle zeigen muschligen, keinen blättrigen Bruch; sind härter als Alaun, weiß und fettglänzend. HÄIDINGER.

			DÖBEREINER.	SVANBERG.	BERZELIUS.	CHEVREUL.
PbO	112	67,47	67,6	67,408	67,2225	67
NO <sup>5</sup>	54	32,53	32,4	32,597	32,7775	32
PbO, NO <sup>5</sup>	166	100,00	100,0	100,000	100,0000	100

Entwickelt in der Glühhitze unter Verknüstern Sauerstoffgas und Untersalpetersäure und lässt Bleioxyd. Glüht man das Salz im Silbertiegel nicht bis zur völligen Zersetzung, bis es sich mit einer metallischen Haut überzogen hat, und kocht die erkaltete Masse mit Wasser aus, so setzt das Filtrat beim Erkalten halb-salpetersaures Bleioxyd ab, und die Mutterlauge setzt beim Abdampfen metallisches Blei ab, während salpetersaures Bleioxyd gelöst bleibt. HESS (*Pogg.* 12, 262). — Verpufft auf glühenden Kohlen mit glänzenden Funken; verpufft schwach beim Reiben mit Schwefel. Durch Tränken von Zunder, Fließpapier u. s. w. mit einer verdünnten Lösung des Salzes und Trocknen vermehrt man bedeutend ihre Entzündlichkeit. — Luftbeständig. Löst sich in Wasser unter starker Erkältung. H. ROSE. 1 Th. Salz löst sich in 1,989 Th. Wasser von 17,5° zu einer Flüssigkeit von 1,3978 spec. Gew. KARSTEN; in 1,707 Th. Wasser von 22,3° und in 1,585 von 24,7° KOPP. Spec. Gew. der bei 8° gesättigten Lösung 1,372. ANTHON. Salpetersäure schlägt das Salz aus der wässrigen Lösung nieder. BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* 52, 288). Löst sich nicht in Weingeist. Hat Neigung, sich den durch Fällung erzeugten unlöslichen Bleisalzen beizumischen, wenn es im Ueberschuss vorhanden ist. BERZELIUS.

D. *Boron-Stickstoff-Blei?* — Cyaublei, mit Boraxsäure nach der (II, 70) beschriebenen Weise geglüht, liefert eine Masse, die, nach dem Auswaschen, beim Erhitzen mit Kalhydrat Ammoniak entwickelt. BALMAIN.

E. *Salpeter-phosphorsaures Bleioxyd.* — Gießt man Phosphorsäure in wässriges salpetersaures Bleioxyd oder dampft man die Lösung des phosphorsauren Bleioxyds in Salpetersäure ab, so fallen zwischen Fließpapier auszunehmende Krystallkörner nieder, welche 2 At. einfach-phosphor-

saures Bleioxyd auf 1 salpetersaures enthalten, sich in der Hitze unter Entwicklung salpetriger Dämpfe in drittel-phosphorsaures Bleioxyd verwandeln, und welche ihr salpetersaures Bleioxyd wenig an kaltes, fast vollständig an kochendes Wasser abtreten. **BERZELIUS** (*Ann. Chim. Phys.* 9, 161). — Aus der Lösung des phosphorsauren Bleioxyds in warmer Salpetersäure schießt beim Erkalten reines salpetersaures Bleioxyd an, in, zu 4seitigen Säulen verlängerten, Oktaedern. **DUJARDIN** (*J. pr. Chem.* 15, 309).

**F. Salpetersaures Bleioxyd-Fluorblei.** — Das aus salpetersaurem Bleioxyd durch Fluornatrium gefällte Fluorblei hält salpetersaures Bleioxyd beigemischt, welches durch Wasser schwierig zu entfernen ist. **BERZELIUS**.

**G. Bleioxyd-Ammoniak.** — 1 Th. Bleiglätte löst sich durch Digestion in 6 wässrigem reinen oder kohlen-sauren Ammoniak zu einer dunkelgelben, nicht krystallisirbaren Flüssigkeit. **KARSTEN**. Die Lösung ist trübe. **WITTSTEIN** (*Repert.* 63, 399).

**H. Unterschweifigsaures Bleioxyd-Ammoniak.** — Man löst unterschweifigsaures Bleioxyd in einer mäßig starken Lösung des unterschweifigsauren Ammoniaks unter Schütteln und gelindem Erwärmen, und lässt die Lösung an der Luft zum Krystallisiren verdunsten. In der Siedhitze würde Schwefelblei niederfallen; auch beim freiwilligen Verdunsten scheidet sich etwas Schwefelblei ab. — Wasserhelle Krystalle des 2 u. 2gliedrigen Systems. *Fig. 55*, ungefähr;  $u : u' \approx 104^\circ$ ;  $i : t = 104^\circ 50'$ . — Löst sich leicht und vollständig in kaltem Wasser; die Lösung setzt nach einigen Minuten, oder schneller beim Erwärmen unterschweifigsaures Bleioxyd in Flittern ab, im Falle der Erhitzung mit Schwefelblei gemengt; sie trübt sich nicht sogleich durch schwefelsaure Salze. **RAMMELSBURG** (*Pogg.* 56, 319).

	Krystallisirt.	RAMMELSBURG.	
2 NH <sub>3</sub>	84	10,15	9,79
PbO	112	33,48	34,45
3 S <sup>2</sup> O <sub>3</sub>	144	43,99	
5 HO	45	18,43	
<hr/>			
2(NH <sup>4</sup> O, S <sup>2</sup> O <sub>3</sub> ) + PbO, S <sup>2</sup> O <sub>3</sub> + 3Aq	335	100,00	

**I. Schwefelsaures Bleioxyd-Ammoniak.** — Schwefelsaures Bleioxyd löst sich reichlich in heißem wässrigen schwefelsauren Ammoniak, wegen Bildung eines Doppelsalzes, welches beim Erkalten niederfällt. Man fällt mäßig starke Bleizuckerlösung durch überschüssige verdünnte Schwefelsäure, neutralisirt mit Ammoniak, erhitzt fast bis zum Sieden, und lässt, nachdem sich der Niederschlag völlig gelöst hat, zum Krystallisiren erkalten. Löst sich der Niederschlag nicht völlig, so ist noch schwefelsaures Ammoniak zuzufügen; setzen sich beim Erkalten keine Krystalle ab, so erhitzt man die Flüssigkeit wieder und fügt so lange Schwefelsäure hinzu, bis sie anfängt sich zu trüben. Das Doppelsalz scheint sich besonders leicht in einer Flüssigkeit zu bilden, welche viel essigsaures Ammoniak hält. — Kleine wasserhelle Krystalle. — Das Salz lässt beim Glühen, unter Sublimation von schwefligsaurem Ammoniak, 69,8 Proc. schwefelsaures Bleioxyd.



Die Krystalle werden in Wasser sogleich milchweiss, indem dieses das schwefelsaure Ammoniak auszieht und, nach dem Auskochen, 69,2 Proc. schwefelsaures Bleioxyd lässt. WÖHLER u. LITTON (*Ann. Pharm.* 43, 126).

$\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3$	66	80,28	LITTON. 30,3
$\text{PbO}, \text{SO}_3$	152	69,72	69,8
$\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3 + \text{PbO}, \text{SO}_3$	218	100,00	100,1

**K. Iodblei-Ammoniak.** — 100 Th. Iodblei verschlucken 7,19 (1 At.) Ammoniak. Die weisse Verbindung verliert an der Luft ihr Ammoniak vollständig. Sie bleibt unter Wasser weiss, zersetzt sich aber in sich lösendes Hydriod-Ammoniak und in, mit wenig Iodblei gemengtes, Bleioxyd. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 166). — Iodblei wird unter verdünntem Ammoniak weisslich, und verwandelt sich in einigen Tagen in einen weissen Brei, der an der Luft ohne Zersetzung getrocknet werden kann, aber beim Erhitzen in Ammoniakgas und Iodblei zerfällt. LABOUREL (*N. J. Pharm.* 4, 328).

**L. Iod-Bleiammonium.** — Ueberschüssiges Hydriod-Ammoniak gibt mit salpetersanrem Bleioxyd einen weissen Niederschlag, durch grössere Mengen von Wasser zersetzbar. P. BOULLAY.

**M. Chlorblei-Ammoniak.** — 100 Th. Chlorblei verschlucken höchst langsam, unter geringem Aufschwellen, 9,31 Th. ( $\frac{3}{4}$  At.) Ammoniakgas. H. ROSE (*Pogg.* 20, 157).

**N. Chlorblei-Salmiak, oder Chlor-Bleiammonium.** — a. Von BECQUEREL auf galvanischem Wege in Nadeln erhalten? (I, 355, oben). — b. Das wässrige Gemisch von Chlorblei und Salmiak wird nicht durch Schwefelsäure gefällt. THÉNARD.

#### Blei und Kalium.

**A. Blei-Kalium.** — 4 Maafse Bleifeile vereinigen sich beim Schmelzpunkte des Bleis mit 1 M. Kalium zu einer spröden, leicht schmelzbaren Legirung von feinkörnigem Bruche, die stark mit Wasser und noch mehr mit wässrigen Säuren aufbraust. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Reducirt man 100 Th. Bleioxyd durch starkes Glühen mit 100 Th. ganzem oder 60 Th. verkohltem Weinstein, so erhält man ein graues, sprödes Korn von faseriger Textur und alkalischem Geschmack, welches zwar nicht nach VAUQUELIN (*Schw.* 21, 222), aber nach SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 21, 200) langsam mit Wasser aufbraust.

**B. Bleioxyd-Kali.** — Bleiglätte löst sich in erhitztem wässrigen Kali zu einer gelben nicht krystallisirenden Flüssigkeit auf; ähnlich wirkt kohlenaures Kali. KARSTEN (*Scher. J.* 5, 575). — Beim Kochen von Bleiweiss mit Kalilauge erhält man eine farblose Lösung, aus der beim Erkalten kleine silberweisse Schuppen krystallisiren, die am Lichte grau anlaufen. Die übrige Flüssigkeit bildet beim Verdunsten eine bräunlichrothe, schuppige, glänzende Masse, welche sich in Wasser, bis auf einige glänzende, scharlachrothe Schuppen, wieder auflöst. Phosphor und Zink, nicht Eisen, fallen aus

der Auflösung metallisches Blei. KLAPROTH (A. Geht. 2, 501). Zinn fällt aus wässrigem Bleioxyd-Kali alles Blei. Also reciproke Affinität. FISCHER (Pogg. 9, 263).

C. *Bleihyperoxyd-Kali* oder *bleisaures Kali*. — Man schmelzt im Silbertiegel Bleihyperoxyd mit überschüssigem Kalihydrat, löst in Wasser, und erhält durch Verdunsten deutliche Krystalle. Auch kann man Kalihydrat mit gelbem Bleioxyd schmelzen, welches sich dann durch den Sauerstoff der Luft in Hyperoxyd verwandelt. — Die Verbindung ist in Kalilauge unzersetzt löslich, zerfällt aber in Berührung mit reinem Wasser unter rother Färbung in wässriges Kali und niederfallendes Hyperoxyd. FREMY (N. J. Pharm. 3, 32).

D. *Unterschwefligsaures Bleioxyd-Kali*. — Man löst unterschwefligsaures Bleioxyd unter Schütteln in warmem wässrigen unterschwefligsauren Kali, und lässt zum Krystallisiren erkalten. Ist die Flüssigkeit ziemlich concentrirt, so gesteht sie zu einer weissen Masse, durch Bildung höchst feiner seidenglänzender Nadeln, welche durch Pressen von der Mutterlauge, welche immer noch viel freies Kalisalz hält, befreit werden. — Das Salz lässt, bei abgehaltener Luft erhitzt, unter Entwicklung von schwefliger Säure und Schwefel, 77,39 Proc. eines aus Schwefelkalium, schwefelsaurem Kali, Schwefelblei und schwefelsaurem Bleioxyd bestehenden Rückstandes. Es löst sich in Wasser unter theilweiser Abscheidung von unterschwefligsaurem Bleioxyd in glänzenden Flittern. Die Lösung trübt sich nicht mit schwefelsauren Salzen, und erst nach einiger Zeit mit Schwefelsäure unter Fällung von schwefelsaurem Bleioxyd und Schwefel. RAMMELSBURG (Pogg. 56, 810).

	Krystallisirt.		RAMMELSBURG.
2KO	94,4	25,62	26,29
PbO	112	30,40	28,97
3S <sup>2</sup> O <sub>2</sub>	144	39,09	
2HQ	18	4,89	

$$2(KO, S^2O_2) + PbO, S^2O_2 + 2Aq \quad 308,4 \quad 100,00$$

E. *Schwefelsaures Bleioxyd-Kali*. — Fällt nieder, wenn man Bleizucker mit schwefelsaurem Kali mischt; scheint schwefelsaures Bleioxyd und schwefelsaures Kali zu gleichen Atomen zu enthalten; je länger, und mit je mehr Wasser man jedoch kocht, desto mehr wird das schwefelsaure Kali ausgezogen. TROMMSDORFF (Taschenb. 1825, 1).

F. *Iod-Bleikalium*. — a. 2KJ, PbJ? — Scheidet sich in seidenglänzenden gelblichen Krystallen ab, wenn man in überschüssiges concentrirtes wässriges Iodkalium salpetersaures Bleioxyd gießt.

			BOULIAY.
2KJ	330,4	58,96	64
PbJ	230	41,04	36
2KJ, PbJ	560,4	100,00	100

b.  $2\text{KJ}$ ,  $3\text{PbJ}$ . — 1. Die von a abgegossene Mutterlauge gibt nach einigen Tagen gelbe Säulen. — 2. Die von den gelben Säulen abgegossene Mutterlauge setzt bei Weingeistzusatz weisse seidenglänzende Krystalle ab. Wasser, statt Weingeist, scheidet zuerst gelbes Iodblei ab, welches aber bald zu weissem Salz b wird. — 3. Giesst man salpetersaures Bleioxyd in eine weniger concentrirte Lösung des Iodkaliums, so entsteht ein gelber Niederschlag, der sich bald in, die Flüssigkeit verdickende, weisse seidenglänzende Nadeln verwandelt. Beim Erhitzen des Gemisches entsteht gelbes Iodblei, noch von der Gestalt der Nadeln, welches beim Erkalten wieder zu weissem Iodbleikalium wird; die Flüssigkeit, nach dem Erhitzen abgegossen, liefert beim Erkalten dieselben Nadeln. P. BOULLAY. — Das Salz bildet sich auch, neben kohlen-saurem Bleioxyd, beim Kochen von Iodblei mit concentrirtem kohlen-saurem Kalk. BERTHELOT (*J. Pharm.* 13, 311). BECQUEREL erhielt es auf galvanischem Wege (I, 355) in weissen seidenglänzenden Nadeln. — Die Nadeln sind luftbeständig. Beim Erwärmen werden sie gelb, entwickeln etwas Wasser, und schmelzen zu einer rothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrt. Sie setzen, mit Schwefelsäure erhitzt, zuerst Iodblei, dann schwefelsaures Bleioxyd ab. Wasser scheidet aus den Krystallen Iodblei ab, und löst das Iodkalium mit etwas Iodblei, welches bei viel Wasser nur eine Spur beträgt. Kalter Weingeist ist ohne Wirkung; heisser lässt Iodblei ungelöst, und setzt beim Erkalten das Salz b ab, während Iodkalium gelöst bleibt. BOULLAY (*J. Pharm.* 12, 689; ferner *Ann. Chim. Phys.* 34, 366).

BOULLAY.					
			(1)	(2)	(3)
$2\text{KJ}$	330,4	32,38	30,5	31	30,25
$3\text{PbJ}$	690	67,62	69,5	69	69,75
$2\text{KJ}, 3\text{PbJ}$	1020,4	100,00	100,0	100	100,00

Außerdem halten die Krystalle (3) noch 3 Proc. Krystallwasser. BOULLAY.

G. *Brom-Bleikalium*. — Concentrirte Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd und etwas überschüssigem Bromkalium, gemischt, filtrirt und verdunstet, liefern kleine Oktaeder, in sehr wenig Wasser unzersetzt löslich, durch mehr Wasser unter Abscheidung von Bromblei zersetzbar. LÖWIG.

	Krystallisirt.		Löwig.	Oder:	
K	39,3	18,06 ..	19,90	KBr	117,6 39,3
Pb	104	34,66 ..	36,38	PbBr	182,4 60,8
$2\text{Br}$	156,8	52,26 ..	50,72		
KBr, PbBr	300	100,00	100,00		300 100,0

#### Blei und Natrium.

A. *Blei-Natrium*. — 4 Maasse Bleifeile schmelzen bei ihrem Schmelzpunkte unter Wärme-, nicht unter Licht-Entwicklung mit 1 M. Natrium zu einer blaugrauen, wenig dehnbaren, feinkörnigen Legirung zusammen, welche bei derselben

Temperatur, wie das Blei, schmilzt, sich an der Luft oxydirt, und in Wasser schwaches, in wässrigen Säuren stärkeres Aufbrausen hervorbringt. — 3 Maasse Bleifeile bilden mit 1 Maass Natrium ein sprödes, leichter oxydirbares Metall. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Auch kann man Blei mit verkohlter Seife glühen. SERULLAS.

B. *Bleioxyd-Natron*. — Die Bleiglätte löst sich in kochendem wässrigen, reinen und kohlensauren Natron zu einer gelben Flüssigkeit. KARSTEN.

C. *Bleihyperoxyd-Natron*. — Wie Bleihyperoxyd-Kali. FREMY.

D. *Kohlensaures Bleioxyd-Natron*. — Fällt man salpetersaures Bleioxyd durch überschüssiges kohlensaures Natron, und kocht den Niederschlag damit, so entwickelt er, nach dem Waschen und Trocknen bei  $160^{\circ}$ , beim Glühen 15,185 Proc. Kohlensäure, ist also  $\text{NaO}, \text{CO}^2 + 4(\text{PbO}, \text{CO}^2)$ . BERZELIUS (*Pogg.* 47, 199).

E. *Schwefel-Bleinatrium*. — 20 Th. schwefelsaures Bleioxyd, mit 10 trockenem schwefelsauren Natron im Kohlentiegel weisgeglüht, geben, außer 3,5 metallischem Blei, 19 Schwefelmetall, welches 20 bis 23 Proc. Schwefelnatrium hält. Das Schwefel-Bleinatrium ist glänzend, bleigrau, spröde, von dichtem Bruche. Wasser löst daraus das Schwefelnatrium auf, und lässt eine Verbindung von 1 At. Schwefel mit mehr als 1 At. Blei. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 245).

F. *Unterschwefligsaures Bleioxyd-Natron*. — Man fügt zu wässrigem unterschwefligsauren Natron so lange Bleizucker, als sich das niederfallende unterschwefligsaure Bleioxyd beim Schütteln wieder löst, fällt aus dem Filtrate das Doppelsalz durch Weingeist und wäscht es damit aus. Auch kann man Chlorblei in unterschwefligsaurem Natron lösen. — Der Niederschlag wird nach einiger Zeit krystallisch. Er löst sich wenig in Wasser, sehr leicht in wässrigem essigsauren Natron. LENZ (*Ann. Pharm.* 40, 98). Gleicht ganz dem Kalisalze. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 311).

			LENZ.
2NaO	62,4	19,60	19,09
PbO	112	35,18	35,84
3S <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	144	45,22	46,11
<hr/>			
2(NaO, S <sup>2</sup> O <sup>2</sup> ) + PbO, S <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	318,4	100,00	101,04

G. *Schwefelsaures Bleioxyd-Natron*. — Gleiche Atome schwefelsaures Bleioxyd und schwefelsaures Natron schmelzen beim Rothglühen so dünn wie Wasser, und geben beim Erkalten eine undurchsichtige Masse, von unebenem, nicht krystallischem Bruche. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 38, 256).

H. *Iod-Bleinatrium*. — Von BECQUEREL auf galvanischem Wege in seidenglänzenden Nadeln erhalten (I, 355).

I. *Brom-Bleinatrium*. — Wie das Brom-Bleikalium dar-

stellbar; in Säulen anschießend; durch Wasser zersetzbar LÖWIG.

K. *Chlor-Bleinatrium*. — Von BECQUEREL auf galvanischem Wege in Tetraedern erhalten (I, 354–355).

#### Blei und Baryum.

A. *Bleioxyd-Baryt*. — Kochendes Barytwasser bildet mit Bleioxyd eine dunkelgelbe Auflösung, welche beim Abdampfen ihre beiden Bestandtheile abgesondert [kohlensäuer?] fallen lässt. KARSTEN.

B. *Schwefel-Bleibaryum*. — 15 Th. Schwefelblei, mit 15 schwefelsaurem Baryt im Kohlentiegel weißgeglüht, liefern unter Verdampfung von Schwefelblei und Reduction von etwas Blei 17 Schwefel-Bleibaryum. Dieses ist schmutziggelb, nicht metallglänzend, von blättrigem glänzenden Bruche. Wasser zieht daraus das Schwefelbaryum und lässt 10 Proc. Schwefelblei. BERTHIER. — Beim Weißglühen gleicher Atome Schwefelblei und Schwefelbaryum im Kohlentiegel verflüchtigt sich das meiste Schwefelblei, und es bleibt ein gut geschmolzenes, blasiges, braunrothes, fettglänzendes Gemisch von rothem Pulver. FOURNET.

C. *Unterschwefligsaurer Bleioxyd-Baryt*. — Unterschwefligsaures Bleioxydkali schlägt aus essigsaurem Baryt nach einigen Minuten das Barytdoppelsalz nieder. Doch ist der Niederschlag mit freiem unterschwefligsaurem Baryt gemengt, weil die Lösung des Kalldoppelsalzes freies unterschwefligsaures Kali hält. Bei der Digestion des unterschwefligsauren Baryts mit unterschwefligsaurem Bleioxyd und Wasser erfolgt keine Lösung. RAMMELSBERG (Pogg. 56, 313).

D. *Chlor-Bleibaryum*. — Auf galvanischem Wege (I, 354) erhält man es in seidenglänzenden Krystallen. BECQUEREL.

#### Blei und Strontium.

*Unterschwefligsaurer Bleioxyd-Strontian*. — Das unterschwefligsaure Bleioxyd löst sich reichlich in wässrigem unterschwefligsaurem Strontian; die Lösung gibt aber keine Krystalle, und setzt bei Weingeistzusatz einen Syrup ab. RAMMELSBERG.

#### Blei und Calcium.

A. *Bleioxyd-Kalk*. — Erhitztes Kalkwasser löst die Bleiglätte mit gelber Farbe auf; beim Verdunsten desselben krystallisirt der Bleioxyd-Kalk in kleinen Spießsen, welche ätzend schmecken, wenig in Wasser auflöslich sind, und deren Auflösung Wolle, Nägel und Horn schwärzt. KARSTEN (Scher. J. 5, 575), BERTHOLLET (Ann. Chim. 1, 52).

B. *Kohlensäurer Bleioxyd-Kalk*. — *Plumbocalcit*. — Stumpfes Rhomboeder, Fig. 141;  $r_3 : r_5 = 104^\circ 58'$ . BREWSTER. Spec.

Gew. 2,884; weicher als Kalkspath; durchsichtig, perlglänzend. — Hält 92,2 Proc. kohlensauren Kalk, 7,8 kohlensaures Bleioxyd und eine Spur Eisenoxyd. — Verknistert im Feuer, und färbt sich bei längerem Glühen bräunlich oder röthlich; gibt vor dem Löthrohr auf Kohle mit kohlensaurem Natron einen weissen Schmelz, aber keine Bleikörner. JOHNSTON (*N. Edinb. J. of Sc.* 6, 79; auch *Pogg.* 25, 312).

**C. Unterschweifigsaurer Bleioxyd-Kalk.** — Aus der Lösung des unterschweifigsauren Bleioxyds in wässrigem unterschweifigsauren Kalk, welche durch schwefelsaure Salze nicht getrübt wird, fällt Weingeist das Doppelsalz in weissen Krystallkörnern, durch Wasser theilweise zersetzbar. RAMMELSBURG.

	Krystallisirt.	RAMMELSBURG.	
2 CaO	56	16,09	17,00
PbO	112	32,18	30,29
3 S <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	144	41,38	
4 HO	36	10,35	
<hr/>			
2(CaO, S <sup>2</sup> O <sup>2</sup> ) + PbO, S <sup>2</sup> O <sup>2</sup> + 4Aq	348	100,00	

**D. Phosphorsaurer Bleioxydkalk mit Chlorblei.** — *Nussierit.* Mit dem Buntbleierz (III, 140) eine Formation bildend. Sehr stumpfe Rhomboeder; spec. Gew. 5,0415; gelb, grünlich oder graulich, schwach fettglänzend. Gesteht nach dem Schmelzen vor dem Löthrohr zu einem weislichen, eckigen Schmelz; gibt mit Borax ein gelbliches Glas; löst sich leicht, und ohne Aufbrausen, in Salpetersäure. Hält PbCl 7,65, — CaO 12,30, — PbO 48,50, — FeO 2,44, — P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> 19,80, — A<sup>2</sup>O<sup>5</sup> 4,06, — Quarz 7,20 (Verlust 0,05). G. BARRUKL (*Ann. Chim. Phys.* 62, 217; auch *J. pr. Chem.* 10, 10).

**E. Schwefelsaures Bleioxyd mit Flussspath.** — a. 1 At. Flussspath mit 1 At. schwefelsaurem Bleioxyd schmilzt sehr leicht zu einer dünnen Flüssigkeit, welche beim Erkalten eine dichte, schwammige Masse von unebenem, nicht krystallischem Bruch liefert. — b. 1 At. Flussspath mit 2 At. schwefelsaurem Bleioxyd. Schmilzt eben so leicht und dünn, gibt eine dichte, gelbweisse, steinige Masse. — c. 1 At. Flussspath mit 4 At. schwefelsaurem Bleioxyd. Schmilzt weniger vollständig zu einer gelblichen, bläsigen, bröcklichen, körnigen, aber nicht krystallischen Masse. — d. 1 At. Flussspath, 1 At. schwefelsaures Bleioxyd und 1 At. Kalk. Hierbei entsteht schwefelsaurer Kalk und freies Bleioxyd; schmilzt leicht und sehr dünn; blassgrau; krystallisch blättrige Masse. — e. 4 Th. Flussspath, 5 Schwerspath, 6 geglühter Gyps und 5 schwefelsaures Bleioxyd. Bei aufangender Weissglühhitze vollständiger, dünner Fluss. Dichter weißer Schmelz von unebenem Bruche. BRATHIER (*Ann. Chim. Phys.* 48, 298).

#### Blei und Alumium.

**Phosphorsaures Bleioxyd mit Alaunerdehydrat.** — *Bleigummi.* — Amorph; härter als Flussspath; von muschligen Bruch; gelbbraun, durchscheinend. Zerknistert stark beim Erhitzen, entwickelt Wasser, wird weiss, schwillt an, und schmilzt bei starkem Blasen theilweise; liefert mit kohlensaurem Natron auf der Kohle Bleikörner; färbt sich beim Glühen mit salpetersaurem Kobaltoxyd blau; löst sich in Salpetersäure. BERZELIUS (*Schw.* 27, 65; *Jahresber.* 21, 214), DUBRÉNOY (*Ann. Chim. Phys.* 59, 440; auch *J. pr. Chem.* 7, 163), DAMOUR (*Ann. Mines Ser.* 3, 17, 191; auch *J. pr. Chem.* 21, 126).

	Bleigummi	DANOUS. BERZELIUS. DUFRÉNOY			
		Huelgoet.	Huelgoet.	Nussière.	
3 PbO	336	38,38	35,10	40,14	43,43
PO <sup>5</sup>	71,4	8,14	8,06		1,89
6 Al <sup>2</sup> O <sub>3</sub>	308,4	35,13	34,32	37,00	34,23
18 H <sub>2</sub> O	162	18,45	18,70	18,80	16,14
CaO			0,80		
F <sup>2</sup> O <sub>3</sub>			0,20	1,80	
MnO					
PbCl			2,27	SiO <sub>2</sub> 0,60	2,11
SO <sub>3</sub>			0,80	SO <sub>2</sub> 0,20	
6(Al <sup>2</sup> O <sub>3</sub> , 3H <sub>2</sub> O) + 3PbO, PO <sup>5</sup>		877,8	100,00	99,75	98,54
					97,79

## Blei und Silicium.

A. *Silicium-Blei*. — Beide Metalle schmelzen vor dem Löthrohr zu einer geschmeidigen Legirung zusammen, welche beim Auflösen in Säuren etwas Kieselerde lässt. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 220).

B. *Kieselsaures Bleioxyd*. — a. Die Kieselerde schmilzt mit Bleioxyd zu einem gelben Glase zusammen. Glas aus gleichen Theilen Bleioxyd und Kieselerde läuft in der Stadtluft (durch deren Hydrothion, welches Schwefelblei bilden kann) nicht an; auch nicht, wenn zu 8 Th. des Glases noch 8 Th. Bleioxyd gefügt sind; aber wohl, wenn 8 Th. desselben mit 1 Kali zusammengeschmolzen wurden. FARADAY (*Pogg.* 18, 568). — Bleioxyd zerfrisst beim Schmelzen die irdenen Tiegel. — b. Fluor-Silicium-Blei gibt mit Ammoniak einen Niederschlag von kiesel-saurem Bleioxyd.

C. *Borax-kieselsaures Bleioxyd*. — 112 Th. Bleioxyd geben mit 16 Kieselerde und 24 Boraxsäure ein blassgelbes Glas von 6,44 spec. Gew., welches schwieriger als boraxsaures Bleioxyd (III, 140) schmilzt, aber leichter als Flintglas, und welches in Hydrothiongas stark anläuft. FARADAY.

D. *Fluor-Siliciumblei*. — PbF, SiF<sup>4</sup>. — Die Lösung des Bleioxyds in Kieselflussssäure trocknet zu einem durchscheinenden Gummi ein, vom Geschmacke der übrigen Bleisalze, sich wieder völlig in Wasser lösend. BERZELIUS.

E. *Kieselsaures Bleioxyd-Alkali*. — a. *Bleihaltendes Glas*. — Das Bleioxyd bildet mit Kieselerde und Kali oder Natron eine Glasmasse, welche sich durch größeres spec. Gewicht, stärkeres Brechungsvermögen für das Licht, und größere Weichheit und Schmelzbarkeit auszeichnet, und um so größere Neigung hat, in unreiner Luft mit Schwefelblei anzulaufen, je reicher an Bleioxyd und je feiner gepulvert es ist. Bei größerem Gehalt an Bleioxyd ist es gelb, und bei Gegenwart von metallischem Blei (oder Suboxyd) grün. *Flintglas, Mainzer Fluss, Glasur* (II, 365—366).

b. *Kalireiches*. — Die wässrige Lösung des Wasserglases (II, 356) nimmt beim Schütteln mit Bleioxyd langsam in der Kälte, schneller in der Wärme etwas auf, und verwandelt sich in eine steife Gallerte, die an der Luft zu einer opalartigen Masse austrocknet. FUCHS (*Kunst. Arch.* 3, 401).

**F. Kieselsaures Zirkonerde-Bleioxyd.** — a.  $3\text{PbO}, 2\text{ZrO}, \text{SiO}_2$ . — 91,8 Th. (1 At.) Zirkon schmelzen mit 224 Th. (2 At.) Bleioxyd zu einer gelben, durchscheinenden, fettglänzenden, dichten, dem Gummigutt ähnlichen Masse zusammen. — b.  $\text{PbO}, 2\text{ZrO}, \text{SiO}_2$ . — 91,8 Th. (1 At.) Zirkon erweichen sich mit 119 Th. (1 At.) Bleioxyd nur zu einem steifen Teige, welcher zu einer gleichartigen, wachsgelben, undurchsichtigen Masse erstarrt. — Beide Gemische sind durch Säuren leicht angreifbar. **BERTHIER** (*Ann. Chim. Phys.* 59, 198).

## Blei und Titan.

**Fluor-Titanblei.** — Kleine farblose Krystalle, von saurem, dann süßem und schrumpfenden Geschmacke, leicht und ohne Zersetzung in Wasser löslich. **BERZELIUS** (*Pogg.* 4, 5).

## Blei und Tantal.

**Fluor-Tantalblei.** — Schwer in Wasser löslich. **BERZELIUS**.

## Blei und Scheel.

**A. Scheel-Blei.** — Durch heftiges Glühen der Scheelsäure mit Blei in einem Kohlentiegel. — Dunkelbraun, wenig glänzend, schwammig, sehr dehnbar. **DE LUYART**.

**B. Scheelsaures Bleioxyd.** — a. *Einfach.* — Findet sich als *Scheelbleispath*. — Xsystem 4gliedrig, isomorph mit scheelsaurem Kalk, **KOBELL** (*Schw.* 64, 410), und mit molybdänsaurem Bleioxyd, **A. LEVY** (*Ann. Phil.* 28, 364; auch *Pogg.* 8, 513); *Fig.* 24, 28, 32, 35, nebst Abstumpfung der Kanten zwischen  $e$  und  $e'$ ;  $e : e'' = 131^\circ 30'$ ;  $s : s'' = 154^\circ 36'$ , **LEVY**; spaltbar nach  $p$  und  $e$ , **BREITHAUPT**. — Von 8,0 spec. Gew.; härter als Gyps. Farblos, oder bräunlichweiß; durchsichtig oder durchscheinend; fettglänzend. Schmilzt vor dem Löthrohr, unter Beschlag der Kohle mit Bleioxyd, und erstarrt beim Erkalten zu einer dunkeln krystallischen Kugel; gibt mit Borax in der äußern Flamme ein farbloses, in der innern ein gelbliches, nach dem Erkalten graues, undurchsichtiges Glas; bei längerem Schmelzen mit Borax, unter Verflüchtigung des Blei's, ein klares dunkelrothes; gibt mit Phosphorsalz in der äußern Flamme ein farbloses, in der innern ein blaues Glas; liefert mit kohlenisaurem Natron auf Kohle Bleikörner. Löst sich in Salpetersäure unter Abscheidung gelber Scheelsäure. — Durch Fällen eines Bleisalzes mit einfach-scheelsaurem Kali erhält man ein wasserfreies weißes Pulver, welches beim Erhitzen erst grau, dann gelblich wird, beim Rothglühen schmilzt, und beim Erkalten krystallisch gesteht. Nicht in Wasser und kalter Salpetersäure, aber in Kalilauge löslich. **ANTHON** (*J. pr. Chem.* 9, 343).

b. *Zweifach.* — Man fällt salpetersaures Bleioxyd durch zweifach-scheelsaures Ammoniak. — Weißes, nicht in Wasser lösliches Pulver. **BERZELIUS**.

		LAMPADUS. ANTHON.						BERZELIUS	
Einfach.		natürl.		künstl.		Zweifach.			
PbO	112	48,36	48,25	48,4	PbO	112	31,8	28,58	
WO <sub>3</sub>	120	51,72	51,75	51,6	2WO <sub>3</sub>	240	68,2	71,42	
PbO, WO <sub>3</sub>	232	100,00	100,00	100,0	PbO, 2WO <sub>3</sub>	352	100,0	100,00	



**C. Dreifach-Schwefelscheelblei.** —  $\text{PbS} \cdot \text{WS}^2$ . — Mit Dreifachschwefelscheelkalium und einem Bleisalze. Dunkelbrauner Niederschlag, nach dem Sammeln fast schwarz. — Fällt man ein Bleisalz durch die Verbindung des Dreifachschwefelscheelkaliums mit scheelsaurem Kali (II, 488), so ist der Niederschlag schmutzig-braungelb. **BERZELIUS.**

#### Blei und Molybdän.

**A. Molybdän-Blei.** — Blei mit wenig Molybdän ist weißer, als reines Blei, hart und etwas geschmeidig; mit mehr Molybdän bildet es eine schwarze, spröde Masse. **HJELM.**

**B. Molybdänsaures Bleioxyd.** — Kommt natürlich vor als *Gelbbleierz*. Wird dargestellt durch Fallen des salpetersauren Bleioxyds mittelst einfach-molybdänsauren Ammoniaks. — Xsystem des natürlichen 4gliedrig; *Fig. 23, 24, 25, 27* (statt e lies a, statt a lies e), 28, 33 u. n. Gestalten.  $e : e^{11} = 76^\circ 40'$ ;  $e : e^1 = 128^\circ$ ;  $p : e = 141^\circ 40'$ ;  $e : r = 128^\circ 20'$ ;  $p : a = 140^\circ 1'$ ; spaltbar nach p, e und r. **HAUY.** Spec. Gew. 6,76 Mohs; härter als Gyps; gelb, durchscheinend, fettglänzend. Verknistert heftig beim Erhitzen unter, beim Erkalten verschwindender, dunklerer Färbung; schmilzt zu einer gelben Masse; zieht sich, vor dem Löthrohr auf der Kohle geschmolzen, in dieselbe, Bleikörner lassend, während die Kohle Molybdän und Molybdänblei hält; löst sich in kohlensaurem Natron und zieht sich damit in die Kohle, unter Zurücklassung von Bleikörnern; löst sich leicht in Borax; das in der äußern Flamme erhaltene Glas ist wenig getrübt; das in der innern erhaltene klare wird beim Abkühlen plötzlich dunkel und undurchsichtig; löst sich leicht in Phosphorsalz zu einem Glase, welches bei wenig Gelbbleierz grün, bei mehr schwarz und undurchsichtig ist. **BERZELIUS.** Löst sich in erwärmter Salpetersäure unter Ausscheidung gelbweißer salpetersaurer Molybdänsäure; wird durch Schwefelsäure zersetzt; löst sich in concentrirter Salzsäure, mit grünllicher Färbung, unter Bildung von Chlorblei, welches sich bei Weingeistzusatz vollständiger abscheidet; löst sich in Kalilauge, nicht in Wasser.

**HATCHETT. GÖBEL. MELLING. KLAPROTH. BERZELIUS.**

			Bleiberg.	Bleiberg.	Bleiberg.	Bleiberg.	künstl.
$\text{PbO}$	112	60,87	58	59,0	61,90	64,42	60,81
$\text{MoO}^3$	72	39,13	38	40,5	40,29	34,25	39,19
$\text{Fe}^2\text{O}^3$			3				
$\text{PbO}, \text{MoO}^3$	184	100,00	99	99,5	103,19	98,67	100,00

Nach **RAMMELSBERG** scheint das Gelbbleierz von Bleiberg etwas vanad-saures Bleioxyd zu enthalten. — Das rothgefärbte Gelbbleierz von *Retzbanya* erklärte **JOHNSTON** (*Phil. Mag. J. 19, 397*) für chromsaures Bleioxyd, und da es nach **BROOK** die Krystallform des molybdänsauren Bleioxyds zeigte, so folgerte **JOHNSTON** hieraus, das chromsaure Bleioxyd sei dimorph. Aber nach **G. ROSK** (*Pogg 46, 639*) ist dieses rothe Erz molybdänsaures Bleioxyd, dem allerdings ein wenig chromsaures beigemengt sein mag. Hiernach findet der (I, 97) angeführte Dimorphismus nicht statt. — Ein unreines Erz von *Pamplona*, überschüssiges Bleioxyd haltend, untersuchte **BOUSSINGAULT** (*Ann. Chim. Phys. 45, 325*).

**C. Dreifach-Schwefelmolybdänblei.** — Schwarzer Niederschlag; auch nach dem Trocknen schwarz und von bleigrauem Strich.

**D. Vierfach-Schwefelmolybdänblei.** — Dunkelrothes Pulver. **BERZELIUS.**

## Blei und Vanad.

**Vanadsaures Bleioxyd.** — a. *Einfach.* — Man fällt salpetersaures Bleioxyd durch einfach-vanadsaures Alkali. Auch kann man Bleizucker durch 2fach-vanadsaures Alkali fällen; in der Flüssigkeit wird Essigsäure frei. — Der anfangs gelbe Niederschlag wird in 2-4 Stunden weifs, und weniger voluminos. Er schmilzt leicht mit rothgelber Farbe, und gesteht beim Erkalten zu einer gelben Masse. Wird durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali zersetzt; nicht ganz vollständig durch Vitriolöl; nicht durch Kochen mit kohlen-saurem Kali. Löst sich ein wenig in Wasser mit gelber Farbe; löst sich leicht in schwach erwärmter Salpetersäure, auch in verdünnter; die Lösung in concentrirter Salpetersäure, zum Kochen erhitzt, setzt ein braunes Pulver ab, Bleioxyd mit einem grossen Ueberschusse von Vanadsäure haltend. **BERZELIUS.**

b. *Zweifach.* — Salpetersaures Bleioxyd gibt mit 2fach-vanadsaurem Kali einen pomeranzengelben Niederschlag, leicht schmelzbar, beim Erkalten zu einer rothen Masse krystallisirend; tritt an kochendes kohlen-saures Kali die Hälfte der Saure ab; in Wasser etwas, mit gelber Farbe, löslich. **BERZELIUS.**

**Vanadbleierz oder Vanadit.** — *Erz von Beresow:* Regelmässig 6seitige Säulen; bisweilen besteht ein Theil einer solchen Säule aus braunem Vanadit, und der andere aus grünem Buntbleierz, was auf Isomorphismus schliessen liefse, wenn nicht Vanadsäure und Phosphorsäure eine verschiedene stöchiometrische Zusammensetzung hätten. — Braun, stark glänzend. Verknistert stark, schmilzt auf der Kohle zur Kugel, die sich unter Funkensprühen zu Blei reducirt, mit gelbem Beschlag; die Lösung in Phosphorsalz gibt in der äussern Flamme ein rothgelbes, nach dem Erkalten gelbgrünes, in der innern ein durch Chrom schön grün gefärbtes Glas. Löst sich leicht in Salpetersäure, und salpetersaures Silberoxyd fällt daraus viel Chlorsilber. Eben so verhält sich das *Erz von Zimapan.* G. Rose (Pogg 29, 455). — *Erz von Wantlockhead:* Spec. Gew. 6,99 bis 7,23. Gelb bis braun, undurchsichtig, fettglänzend. Verknistert beim Glühen, und färbt sich roth, beim Erkalten wieder gelb. Gesteht nach kürzerem Schmelzen zu einer gelben Masse, verwandelt sich bei längerem Schmelzen in eine schwammige, stahlgraue Masse, welche, auf der Kohle behandelt, sogleich Bleikörner gibt. Schmilzt leicht auf der Kohle, mit dem Geruch nach Arsen, gibt Bleikörner, und bei längerem Schmelzen in der innern Flamme eine stahlgraue, sehr schmelzbare Schlacke, welche die Reactionen des Chroms zeigt. Tritt an Salpetersäure zuerst das Bleioxyd ab, so dass sich die Stücke mit einer rothen Hülle von Vanadsäure umgeben, die sich dann auch mit gelber Farbe löst. Gibt mit Salz- oder Schwefel-Säure, unter Abscheidung von Chlorblei oder schwefelsaurem Bleioxyd, grüne Lösungen. **JOHNSTON (N. Edinb. J. of Sc. 5, 166; auch Schw. 63, 119).**

	Vanadit.	BERZELIUS.		DAMOUR.	
		Zimapan.	Unbekannte Herkunft.		
PbCl	139,4	9,78	9,94	8,89	
3PbO	1008	70,78	68,00	63,72	
3VO <sub>3</sub>	277,8	19,49	21,84	15,96	
ZnO				6,34	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,72	CuO	2,96
H <sub>2</sub> O					8,80
PbCl + 3(3PbO, VO <sub>3</sub> )?	1485,3	100,00	100,00		101,57

## Blei und Chrom.

**Chromsaures Bleioxyd.** — *a. Halb.* — *Chromroth.* —

1. Man kocht das Pulver des einfach-sauren Salzes mit verdünntem Kali, GROUVELLE, oder mit kohlensaurem Bleioxyd und Wasser, DULONG, oder mit  $\frac{1}{4}$  Th. Bleioxyd und Wasser, BADAMS (*Ann. Ph.* 25, 303; auch *Pogg.* 3, 221); oder längere Zeit mit einfach-chromsaurem Kali, welches sich in zweifach-saures verwandelt. BERZELIUS. — 2. Man kocht Bleioxyd oder kohlen-saures Bleioxyd mit der wässrigen Lösung von einfach-chromsaurem Kali. DULONG (*Schw.* 5, 384). — 3. Man mischt die Lösung von Bleioxyd in Natronlauge mit chromsaurem Kali, und stellt das Gemisch in einer Schale unter eine Glocke, unter welcher aus Marmorstücken durch Schwefelsäure langsam kohlen-saures Gas entwickelt wird. Im Verhältniss, als sich das Natron mit Kohlensäure sättigt, schiefst das Salz in pomeranzengelben Nadeln an. HAYES. Durch Mischen einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit chromsaurem Kali, welches mit viel freiem Kali versetzt war, und Aussetzen an die Luft erhielt FARADAY (*Quart. J. of Sc.* 19, 155) kleine rothe Krystalle, die er für einfach-saures Salz hielt, die aber nach WÖHLER u. LIEBIG halbsaures sind. — 4. Man schmelzt einfach-chromsaures Bleioxyd mit Salpeter, und wäscht aus. HAYES. WÖHLER u. LIEBIG (*Pogg.* 21, 580) tragen in schwach glühenden Salpeter gepulvertes einfach-chromsaures Bleioxyd in kleinen Antheilen, bis der meiste Salpeter zersetzt ist; das Gemenge wird unter Aufbrausen schwarz, weil das halbsaure Salz in der Hitze schwarz erscheint. Man nimmt den Tiegel aus dem Feuer, gießt nach einigen Minuten das noch flüssige salpetersaure und chromsaure Kali ab (zur Bereitung von Chromgelb dienlich), und wäscht den Rückstand im Tiegel schnell mit Wasser, weil bei längerem Stehen der Flüssigkeit über dem Pulver dieses gelbroth wird. So erhält man das Salz rein zinnoberroth, während es, auf nassem Wege dargestellt, mehr gelbroth ist; bei zu starkem Glühen des Salpeters fällt es bräunlich aus.

Kleine kermesinrothe Krystalle, DULONG; nach (4) prächtig zinnoberrothes Pulver, aus feinen glänzenden Krystallen bestehend, WÖHLER u. LIEBIG; nach (3) pomeranzengelbe Nadeln, HAYES; nach (1) scharlachrothes Pulver, BADAMS. Tritt an Essigsäure die Hälfte des Bleioxyds ab. BADAMS.

			BADAMS.
2 PbO	224	81,16	80,98
CrO <sub>3</sub>	52	18,94	19,02
2 PbO, CrO <sub>3</sub>	276	100,00	100,00

*b. Anderthalb.* — *Melanochroit.* In rhombischen Säulen mit 2 breiteren Flächen, oder derb; spec. Gew. 5,75; sehr weich; zwischen cochenill- und hyacinth-roth, schwach fettglänzend, an den Kanten durchscheinend, von ziegelrothem Pulver. Knistert schwach beim Erhitzen, und färbt sich dabei vorübergehend dunkler; schmilzt auf der Kohle zu einer dunkeln, nach dem Erkalten krystallischen Masse; gibt in der innern Löthrohrflamme Bleirauch, Bleikörner und Chromoxyd. HERMANN (*Pogg.* 28, 162).

			HERMANN.
3 PbO	386	76,87	76,69
2 CrO <sub>3</sub>	104	23,68	23,31
3 PbO, 2 CrO <sub>3</sub>	440	100,00	100,00

*c. Einfach.* — Natürlich als *ruther Bleispath*. Xsystem 3 u.

1gliedrig. Schief rhombische Säule, deren stumpfe Seitenkante ( $u' : u$ ) =  $93^{\circ} 44'$ ; Winkel der schiefen Endfläche zur stumpfen Seitenkante ( $i : m$ ) =  $103^{\circ} 15'$ ; nebst  $m$ -,  $t$ - und andern Flächen; spaltbar nach  $u$ ,  $m$  und  $t$ . HAUY. Spec. Gew. 6,1; härter als Gyps; morgenroth, von pomeranzengelbem Pulver, durchsichtig, von starker lichtbrechender Kraft, demantglänzend. Verknistert beim Erhitzen unter jedesmaliger dunklerer Färbung. — Künstlich erhält man das Salz als **Chromgelb** durch Fällen des salpetersauren oder essigsäuren Bleioxyds mit einfach- oder zweifach-chromsaurem Kali, oder wohlfeiler nach LIEBIG (*Mag. Pharm.* 35, 258) durch kaltes Zusammenstellen des noch feuchten schwefelsauren Bleioxyds mit wässrigem einfach-chromsauren Kali. — Auch Bleiweiß liefert mit einfach- oder zweifach-chromsaurem Kali einfach-chromsaures Bleioxyd und einfach- oder zweifach-kohlensaures Kali. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 41, 328). Beim Fällen der Bleizuckerlösung durch chromsaures Kali in der Kälte erhält man einen blässeren Niederschlag, als in der Wärme, weil ersterer Wasser hält. ANTHON (*Repert.* 76, 129). — Lebhaft citronengelbes Pulver. Die Farbe neigt sich um so mehr ins Röthliche, je mehr halbsaures Salz beigemischt ist. Färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen dunkelroth. Schmilzt in der Glühhitze, und erstarrt beim Erkalten zu einer dunkelbraunen Masse von braungelbem Pulver; aber schmelzend in kaltes Wasser gegossen, erscheint es, wegen des Amorphismus, roth und liefert auch ein rothes Pulver. MARCHAND.

		VAUGUELIN.		PFAFF.		BRZELIUS.	
		natürl.		natürl.		natürl.	künstl.
PbO	112	68,29	63,96	67,91	68,38	68,147	
CrO <sub>3</sub>	52	31,71	36,40	31,72	31,62	31,853	
PbO, CrO <sub>3</sub>	164	100,00	100,36	99,63	100,00	100,000	

Ueber den Schmelzpunkt hinaus stark gegläht, wird es unter Verlust von ungefähr 4 Proc. Sauerstoffgas zu einem Gemisch von Chromoxyd und halb-chromsaurem Bleioxyd:  $4(\text{PbO}, \text{CrO}_3) = 2(2\text{PbO}, \text{CrO}_3) + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{O}$ . Dieses Gemisch nimmt bei gelindem Glühen in Sauerstoffgas keinen Sauerstoff wieder auf. Glüht man 100 Th. Chromoxyd mit überschüssigem Bleioxyd in Sauerstoffgas, so werden 14,9 Th. Sauerstoff absorbiert, also entsteht hierbei dasselbe Gemenge (nur mit Ueberschuss von Bleioxyd). Bei heftigem Weissglühen verliert das chromsaure Bleioxyd nur 4,4 Proc. Sauerstoff, also lange nicht so viel, wie nöthig wäre, wenn Bleioxyd und Chromoxyd bleiben sollte. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 19, 65). — Das Salz, in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, fängt schon unter der Glühhitze durch Wasserbildung zu erglühen an, schwärzt sich unter Ausscheidung von Bleikügelchen, und verliert bei schwächerem Erhitzen 10,7, bei stärkerem 11,8 Proc. Sauerstoff.  $2(\text{PbO}, \text{CrO}_3) + 5\text{H} = 2\text{Pb} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{HO}$ ; nach dieser Berechnung müssen 100 Th. Salz 12,2 Th. Sauerstoff verlieren. Leitet man über diese Masse wieder Sauerstoffgas, so nimmt sie in der Hitze unter lebhafter Feuerentwicklung wieder 7 Proc. Sauerstoff auf. MARCHAND. — Beim Glühen mit Kohle wird das Salz zu Chromoxyd und Blei reducirt. MOSER. — Glüht man, aus 4 bis 8 Th. dieses Salzes

und 1 Th. Schwefel mit Wasser geformte, Kugeln nach dem Trocknen in einer Glasröhre, so erscheinen sie nach völligem Erkalten schmutzig braungrün, und entzünden sich an der Luft unter Erglügen und Entwicklung schwefliger Säure; concentrirte Salpetersäure nimmt daraus unter Wärmeentwicklung viel Chromoxyd und Bleioxyd auf; kalte Essigsäure zieht viel Bleioxyd aus. ANTHON (*Repert.* 81, 358). — Das Salz wird durch Kochen mit wässrigem kohlen-sauren Kali zuerst zinnoberroth [Salz a], dann gelbweifs [kohlen-saures Bleioxyd]; die Flüssigkeit hält neben der Chromsäure viel Bleioxyd, welches bei Zusatz von Salpetersäure als chromsaures Bleioxyd völlig niederfällt. BRANDENBURG (*Scher. N. Ann.* 3, 81). — Es löst sich vollständig in Kalilauge, VAUQUELIN; die in der Hitze gesättigte Lösung setzt nach einigen Tagen feine gelbrothe Blättchen von Salz a ab. WÖHLER u. LIEBIG. — Erhitzte Schwefelsäure zersetzt das Salz unter Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd; erwärmte Salzsäure gibt unter Bildung von Chlorblei und Entwicklung von Chlorgas eine grüne Lösung von salzsaurem Chromoxyd. Hält die Salzsäure wein-gelbst, so entsteht die grüne Lösung unter Bildung von Salznaphtha. Das Salz löst sich nicht in reinem und in Salmiak-haltendem Wasser, aber nach CONEYBEARE (*Edinb. Phil. J.* 7, 100) ein wenig in solchem, welches chromsaures Kali hält.

#### Blei und Uran.

**Uranoxyd-Bleioxyd.** — 1. Man fällt ein wässriges Gemisch von salpetersaurem Bleioxyd und salpetersaurem Uranoxyd durch Ammoniak. ARVEDSON (*Pogg.* 1, 259). — 2. Man kocht frischgefälltes kohlen-saures Bleioxyd so lange mit essig-saurem Uranoxyd, bis ersteres gelbroth gefärbt ist, und kocht es dann noch mit frischem essig-sauren Uranoxyd. WERTHEIM (*J. pr. Chem.* 29, 298). — 3. Man fällt Bleiessig durch salpeter-saures Uranoxyd. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 56, 385). — Gelbroth, wird beim Glühen braunroth, dann bald wieder gelbroth; brennt sich im Porcellanofen strohgelb, ohne alle Reduction. WERTHEIM. Wird durch Glühen zimmetbraun. Liefert, in einem Strom von Wasserstoffgas gegläht, unter Verlust von 6,34 Proc. Sauerstoff, ein dunkelbraunes Pulver [Gemeng von Uranoxydul und Blei], welches, nach völligem Erkalten der Luft dargeboten, sich entzündet und unter Erglügen wieder zu Uranoxyd-Bleioxyd verbrennt. ARVEDSON.  $PbO, 2U^2O_3 + 3H = Pb + 4UO + 3HO$ . Löst sich nach dem Glühen sehr schwer in Essigsäure. WERTHEIM.

	WERTHEIM.		
PbO	112	28	28,79
2U <sup>2</sup> O <sub>3</sub>	288	72	71,03
PbO, 2U <sup>2</sup> O <sub>3</sub>	400	100	99,81

Blei und Mangan.

A. Uebermangansaures Kali gibt mit salpetersaurem Bleioxyd einen braunen Niederschlag, in kalter Salpetersäure völlig mit brauner Farbe löslich. FORCHHAMMER.

B. Manganoxydul schmilzt mit Bleioxyd zu einem grünen Glase zusammen, welches, wenn es sich an der Luft höher oxydirt, braunroth wird. BASTHKE.

Blei und Arsen.

A. *Arsen-Blei*. — 1. Blei nimmt durch Schmelzen, ohne Feuerentwicklung,  $\frac{1}{2}$  Th. Arsen auf, und erhält dadurch Sprödigkeit und blättriges Gefüge. Das *Bleischrot* ist Blei mit sehr wenig Arsen. — 2. Durch Reduction des arsensauren Bleioxyds im Kohlentiegel erhält man eine halbdactile Legirung von weißem Bruche, welche bei längerem Weißglühen im Kohlentiegel alles Arsen verliert. FOURNET.

B. *Arsenigsaures Bleioxyd*. — a. *Halb*. — 1. Man schlägt Bleifessig durch Ammoniak nieder, welches mit arseniger Säure gesättigt ist. — Weißes Pulver; schmilzt in der Hitze unter Verlust gebundenen Wassers zu einer sehr idioelektrischen gelblichen Glasmasse. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 11, 233). — 2. Leitet man den Dampf der arsenigen Säure über glühendes Bleioxyd, so nimmt es diesen rasch auf, kommt in glühenden Fluss, und erstarrt beim Erkalten zu einem schwefelgelben Schmelz oder Glas, leicht schmelzbar, und auch bei starkem Glühen nicht zersetzbar. Nur bei Ueberschuss des Bleioxyds oder der arsenigen Säure wird etwas Blei oder Arsen reducirt, bei richtigem Verhältnisse entsteht bloß [halb?] arsenigsaures Bleioxyd. SIMON (*Pogg.* 40, 336). — Das arsenigsaure Bleioxyd ist weder in wässrigem Ammoniak, noch arsenigsaurem Ammoniak, und andern Ammoniaksalzen löslich. WITTSTEIN.

BERZELIUS.			
2PbO	224	69,85	69,7
AsO <sub>3</sub>	99	30,65	31,3
2PbO, AsO <sub>3</sub>	323	100,00	100,0

b. *Einfach*. — Man schlägt ein einfach-saures Bleisalz durch wässriges Ammoniak nieder, welches in der Hitze mit arseniger Säure gesättigt ist. — Weißes Pulver. Wird beim Reiben in einem Mörser noch stärker elektrisch, als Schwefel. Schmilzt in der Hitze, unter Verflüchtigung von etwas arseniger Säure und gebundenem Wasser, zu einem gelblichen, sehr idioelektrischen Glase. In Wasser ein wenig löslich. BERZELIUS.

BERZELIUS.				
			früher	später
PbO	112	53,08	54,333	52,644
AsO <sub>3</sub>	99	46,92	45,667	47,356
PbO, AsO <sub>3</sub>	211	100,00	100,000	100,000

C. *Arsensaures Bleioxyd*. — a. *Drittel*. — 1. Durch Fallen des Bleizuckers mittelst halb-arsensauren Natrons, wobei freie Essigsäure in der Flüssigkeit bleibt, oder durch Fallen irgend eines Bleisalzes mittelst überschüssigen halb-

arsensauren Natrons, wobei sich halb-arsensaures Natron erzeugt. **MITSCHERLICH.** — Beim Fällen von Bleizucker durch drittel-arsensaures Natron hält der Niederschlag mehr als 3 At. Basis, wenn der Bleizucker vorwaltet; fügt man aber zur Lösung von 1 Th. drittel-arsensaurem Natron die von 1 Th. Bleizucker (hier waltet ersteres Salz vor), so ist der Niederschlag drittelsaures Salz. **GRAHAM** (*Pogg.* 32, 51). — 2. Durch Digestion von b mit Ammoniak. **BERZELIUS.** — Weißes, schmelzbares Pulver. **BERZELIUS.** Färbt sich bei jedesmaligem schwachen Glühen, wobei es noch nicht schmilzt, aber zusammenbackt, gelb. **GRAHAM.** Löst sich nicht in Wasser. Löst sich nicht in wässrigem Ammoniak und dessen Salzen. **WITTSTEIN.**

			BERZELIUS (2). GRAHAM (1).	
3 PbO	386	74,5	74,75	74,83
AsO <sup>5</sup>	115	25,5	25,25	25,67
3 PbO, AsO <sup>5</sup>	451	100,0	100,00	100,00

b. *Halb.* — Bildet sich langsam beim Einwirken von Luft und wässriger Arsensäure auf Blei; fällt nieder beim Vermischen des wässrigen salz- oder salpeter-sauren Bleioxyds mit Arsensäure, oder beim allmäligen Eintröpfeln des halb-arsensauren Ammoniaks, Kali's oder Natrons in überschüssiges einfach-salpetersaures Bleioxyd. **BERZELIUS, MITSCHERLICH.** — Weißes Pulver. Leichter schmelzbar als a, zu einer undurchsichtigen Masse; krystallisirt nach **MITSCHERLICH** beim Erkalten, nach **H. ROSE** nicht. Liefert auf der Kohle in der innern Flamme, unter Verbreitung von Arsengeruch, Bleikörner. **H. ROSE.** Löst sich in Salz- oder Salpetersäure, nicht in Wasser und Essigsäure.

			BERZELIUS.	THÉNARD.	CHENEVIX.
3 PbO	324	66,06	65,86	64,3	63
AsO <sup>5</sup>	115	33,92	34,14	35,7	38
HO					4
2 PbO, AsO <sup>5</sup>	339	100,00	100,00	100,0	100

D. *Dreifach-Schwefelarsenblei.* — 2 PbS, AsS<sup>3</sup>. — Rothbrauner, nach dem Trocknen schwarzer Niederschlag, von braunem Pulver; schmilzt leicht, ohne Operment zu verlieren, und gesteht zu einer metallischgrauen Masse, von glänzendem, krystallischen Bruche und grauem Pulver. **BERZELIUS** (*Pogg.* 7, 147). — 10 Th. Bleiglanz, mit 5 Th. Operment im Kohlentiegel weißgeglüht, verdampfen bis auf 1 Th. ductiles Blei; also begünstigt das Operment die Verflüchtigung des Schwefelblei's. **FOUQUET.**

E. *Fünffach-Schwefelarsenblei.* — Bleisalze werden durch das in Wasser gelöste halbsaure Fünffach-Schwefelarsennatrium dunkelbraun, durch das drittelsaure roth gefällt. Beide Niederschläge sind nach dem Trocknen schwarz. **BERZELIUS.**

F. *Arsensaures Bleioxyd-Chlorblei.* — In manchem Buntbleierz (III, 140), besonders im gelben, ist die Phosphorsäure zum Theil durch Arsensäure vertreten. *Spec. Gew.* 7,308 Monn. Das Erz, welches Arsensäure hält, unterscheidet sich dadurch von dem bloß Phosphorsäure haltenden, dass es auf der Kohle vor dem Löthrohr Arsen-

geruch verbreitet, und mit Heftigkeit zu Arsen-haltendem Blei reducirt wird. BERZELIUS, G. ROSE.

**G. Arsen-Blei-Kalium.** — Man glüht im gutverschlossenen Tiegel 2 Th. Blei mit 1 arseniger Säure und 2 Weinstein. Die Masse bleibt für sich in Wasser fast unverändert, gibt aber, mit Quecksilber in Berührung, welches das bedeckende Blei hinwegnimmt, in einigen Wochen viel Arsenwasserstoffgas. SERULLAS (*J. Phys.* 98, 137).

#### Blei und Antimon.

**A. Antimon-Blei.** — a.  $Pb^{15}Sb?$  — Auf der Sohle eines Schmelzofens der Mulder Hütte gefunden. Breite dünne 6seitige Säulen mit 2 sehr breiten Seitenflächen, und mit Winkeln der Seitenkanten von ungefähr  $144^\circ$ ,  $97^\circ$  und  $133^\circ$ . Spec. Gew. 9,21. Geschmeidig; von der Härte des Kalkspaths; stahlgrau. Schmilzt schwieriger, als reines Blei, beschlägt die Kohle erst weiß mit Antimonoxyd, dann mit Zinkoxyd, dann gelb mit Bleioxyd. KERSTEN (*Pogg.* 55, 118).

			KERSTEN.
18Pb	1872	98,55	90,10
Sb	129	6,45	6,48
Zn			1,42
Cu.			1,50
Ag			0,24
Ni, As, S			Spur
$Pb^{15}Sb$	2001	100,00	99,74

b.  $Pb^4Sb$ . — Ein Gemisch von 416 Th. Blei und 129 Antimon ist blättrig, spröde, blauweiß, glänzend, und verliert beim Weißglühen im Kohlentiegel kein Antimon. FOURNET. — c.  $Pb^2Sb$ . — 208 Th. Blei mit 129 Antimon lassen beim Weißglühen im Kohlentiegel nur wenig Antimon verdampfen. FOURNET. — Bei 2 At. Antimon verdampft mehr, bei 6 At. sehr viel. FOURNET.

Das Lettermetall hält 83 Th. Blei auf 17 Antimon. HÄEREN. — Das Gemisch aus 3 Th. Blei und 1 Antimon ist ductil, aber hart; bei gleichen Theilen ist es spröde und blättrig.

**B. Antimonsaures Bleioxyd.** — Aus salpetersaurem Bleioxyd und antimonsaurem Kali. Bildet sich auch beim Behandeln des Antimonblei's mit heißer Salpetersäure. — Weißer, käseähnlicher Niederschlag; wird durch Erhitzen unter Wasserverlust gelb; nicht schmelzbar; wird durch Glühen auf Kohle vor dem Löthrohre, unter schwacher Verpuffung, zu Antimonblei; wird durch Salpetersäure nur unvollständig zersetzt. Unlöslich in Wasser. BERZELIUS.

Das Neapelgelb ist antimonsaures Bleioxyd. Man mengt innig 1 Th. Brechweinstein, durch Umkrystallisiren von allem Eisen befreit, mit 2 Th. krystallisirtem salpetersauren Bleioxyd und 4 Th. Kochsalz, glüht das Gemenge 2 Stunden lang im hessischen Tiegel bei einer zur Schmelzung desselben hinreichenden Rothglühhitze, trennt die erkaltete Masse durch leichte Schläge vom Tiegel, und zieht das Kochsalz durch Wasser aus. Hierbei vertheilt sich das Neapelgelb zu einem feinen Pulver; hatte man zu stark geglüht, so bildet es eine harte, sich nicht zertheilende Masse. — Wohlfeiler, aber nicht so schön, erhält man das Neapelgelb durch Mengen von 2 Th. einer aus gleichen Theilen Blei und Anti-



mon bereiteten und gepulverten Legirung (oder auch gepulverter Buchdruckerlettern) mit 3 Th. Salpeter und 6 Kochsalz, dann Rothglühen und Auswaschen, wie oben. BRUNNER (*Pogg.* 44, 137; auch *J. pr. Chem.* 10, 196). — Ältere Vorschriften: 12 Th. Bleiweiß, 3 Antimonium diaphoreticum, 1 Salmiak, 1 Alaun oder Pottasche; oder: 16 graues Schwefelantimon, 24 Blei, 1 Kochsalz, 1 Salmiak u. s. w. — zuerst gelinde, dann einige Stunden an der Luft stärker geglüht, und gewaschen. — Pomeranzengelbe, sehr haltbare Oelfarbe.

**C. Dreifach-Schwefelantimonblei.** — Bleigrau, metallglänzend, leicht schmelzbar; gibt auf der Kohle schweflige Säure und weissen, dann gelben Beschlag. Lässt nach FOURNET, im Kohlentiegel weisgeglüht, Antimonblei. Wird durch heisse Salpetersäure in ein weisses Pulver von antimonsaurem Bleioxyd verwandelt. Löst sich in kochender concentrirter Salzsäure unter Hydrothionentwicklung. — a. *Sechsteilsaures Kalkbrickenit.* — Von 6,467 spec. Gew. APJOHN (*Jahresber.* 22, 183).

Kalkbrickenit.		APJOHN.		Oder:	
6 Pb	624 69,57	68,87	6 PbS	720 80,27.	
Sb	129 14,38	14,39	SbS <sup>3</sup>	177 19,73	
9 S	144 16,05	16,36			
Fe		0,38			
6PbS, SbS <sup>3</sup> 897 100,00		100,00	897 100,00		

b. *Fünftelsaures.* — *Geokronit.* — Von Sala: Von 5,88 spec. Gew., derh., hellbleigrau. SVANBERG (*Pogg.* 51, 535). Von Merida: 6,48 spec. Gew. SAUVAGE (*Jahresber.* 21, 185).

Geokronit.		SAUVAGE.		SVANBERG.	
5 Pb	520 66,92	64,89	5 Pb	5720 69,11	66,44
Sb	129 16,69	16,00	5 Sb	774 9,35	9,58
8 S	128 16,48	16,90	5 As	375 4,58	4,70
Cu		1,60	8 S	1408 17,01	16,26
			Zn 0,11, — Fe 0,42, — Cu 1,52, — Bi, Ag Spar 2,03		
5 PbS, SbS <sub>3</sub>	777 100,00	99,39	8277	100,00	99,04

Im Geokronit von Sala ist ein Theil des Antimons durch Arsen vertreten.

c. *Drittheilsaures.* — *Boulangerit.* — Krystallisch faserig oder feinkörnig; von 5,69 bis 5,97 spec. Gew. Dunkelbleigrau.

Boulangerit.		BOULANGER. THAULOW.		BROMEIS. ABENDROTH	
		Mellères. Lappland. Nertschinsk. Oberlahr.			
3 Pb	312 58,10	53,8	55,57	56,29	55,60
Sb	129 24,03	25,5	24,60	25,04	25,40
6 S	96 17,88	18,6	18,86	18,24	18,05
Fe		1,2			
Cu		0,8			
3 PbS, SbS <sub>3</sub>	537 100,00	100,0	99,03	99,55	100,05

d. *Halbsaures.* — *Federerz.* — Zarte, blei- und rauch-graue Nadeln.

Federerz.		H. Ross.		Oder:	
2Pb	208 40,88	46,97	2PbS	240 57,55	
Sb	129 20,99	31,04	SbS <sub>3</sub>	177 42,45	
5S	80 19,19	19,72			
Fe 1,50, — Zn 0,08		1,38			
2PbS, SbS <sub>3</sub>		417 100,00	99,01	417	100,00

c. *Zweidrittelsaures*. — *Jamesonit*. — Rhombische Säule;  $u' : u = 101^{\circ} 20'$ ; spec. Gew. 5,56.

<i>Jamesonit</i> .			H. Rosk. Cornwall.	SCHAFFGOTSCH. Estremadura.
3Pb	312	48,70	40,75	39,97
2Sb	258	36,13	34,40	32,62
9S	144	20,17	22,15	21,79
Bi				1,06
Cu			0,13	Zn 0,42
Fe			2,80	3,63
3PbS, 2SbS <sup>3</sup>	714	100,00	99,73	99,49

f. *Dreiviertelsaures*. — *Plagionit*. — Krystalle des 2 u. 1zelligigen Systems.  $u' : u = 120^{\circ} 40'$ ; spaltbar nach u. Spec. Gew 5,4; dunkelbleigrau. Verknistert beim Erhitzen. ZINCKEN (*Pogg.* 28, 493), G. ROSK (*Pogg.* 28, 491).

<i>Plagionit</i> .			G. Rosk. Wolfsberger Grube.	KUDRENATSCHE.
4Pb	416	41,15	40,52	40,98
3Sb	387	38,28	37,94	37,53
13S	208	20,57	21,53	21,49
4PbS, 2SbS <sup>3</sup>	1011	100,00	99,99	100,00

g. *Einfachsaures*. — *Zinkenit*. — Sechseckige Säulen, wahrscheinlich, wie beim Aragonit, aus rhombischen Säulen zusammengesetzt; von 5,31 spec. Gew. und unebenem Bruche; weicher als Kalkspath. Verknistert stark vor dem Löthrohr. G. ROSK (*Pogg.* 7, 91). Verliert, in Wasserstoffgas geglüht, allen Schwefel, während Antimonblei bleibt. WÖHLER.

<i>Zinkenit</i> .			H. Rosk. Wolfsberger Grube.	Oder:	
Pb	104	85,02	31,84	PbS	120 40,4
Sb	129	43,43	44,39	SbS <sup>3</sup>	177 59,6
4S	64	21,55	22,58		
Cu			0,42		
PbS, SbS <sup>3</sup>	297	100,00	99,28		297 100,0

D. *Fünffach-Schwefelantimonblei*. — Fügt man zu der überschüssigen Lösung des drittelsauren Fünffachschwefelantimonnatriums nach und nach unter fleißigem Schütteln eine Lösung von Bleizucker, so entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag. Derselbe, bei abgehaltener Luft geglüht, verliert Schwefel, neben einer Spur schwefliger Säure, und lässt 94 bis 95 Proc. Rückstand, von der Zusammensetzung des Boulangerits (3PbS, SbS<sup>3</sup>). Kochende Kalilauge zieht aus dem Niederschlage, unter Zurücklassung des Schwefelbleis, das Schwefelantimon, aus dem Filtrat durch Säuren ohne Hydrothionentwicklung fällbar. — Fügt man umgekehrt die Lösung des Schlippe'schen Salzes nach und nach zu der überschüssigen Lösung des Bleizuckers, und kocht das Gemisch noch einige Zeit, so hält der Niederschlag ein Gemenge von 3PbS und SbO<sup>3</sup> (vgl. II, 779, oben). Derselbe gibt beim Glühen in verschlossenen Gefäßen viel schweflige Säure, ein Sublimat von Antimonoxyd und einen halbgeschmolzenen bleigrauen Rückstand. RANNELSBERG (*Pogg.* 59, 233).

RAMMELSBERG.				
3Pb	312	54,83	55,64 bis 57,46	
Sb	129	22,67		
8S	128	22,50	20,28 „ 21,55	
3PbS, SbS <sup>5</sup>	569	100,00		

## Blei und Tellur.

**A. Tellur-Blei.** — Beide Metalle schmelzen leicht zusammen. Das natürliche Tellurblei ist derb, nach den Flächen des Würfels spaltbar, von 8,159 spec. Gew., von Kalkspathhärte, zu feinem Pulver zerreibbar, und gelblich zinnweiss. Es färbt auf der Kohle die Löthrohrflamme blau, schmilzt in der Innern zu einer Kugel, die immer kleiner wird, bis ein kleines Silberkorn übrig ist; dieses ist mit einem innern Ring von verflüchtigtem und wieder niedergeschlagenem Tellurblei umgeben, und mit einem äussern braungelben, welcher die darauf gerichtete Löthrohrflamme blau färbt, und dabei verschwindet; in der äussern Flamme ist der metallische Beschlag geringer, der gelbbraune bedeutender. Beim Schmelzen in einer offenen Glasröhre bildet sich rund um die Probe ein Ring von weissen Tropfen, und der aufsteigende weisse Rauch liefert ein weisses Sublimat, welches sich beim Erhitzen zu Tropfen zusammenzieht (Telluroxyd). Löst sich schon in kalter Salpetersäure; schneller in heisser. G. ROSK (Pogg. 18, 68).

G. ROSK (vom Altai).

Pb	104	61,9	60,35
Te	64	38,1	38,97
Ag			1,28
PbTe	168	100,0	100,00

**B. Tellurigsaurer Bleioxyd.** — a. *Basisch.* — Tellurigsaurer Kali gibt mit Bleiessig einen voluminösen, durchscheinenden, etwas löslichen Niederschlag. — b. *Einfach.* — Durch Fällen des Bleizuckers. Der weisse Niederschlag wird beim Erhitzen, unter Wasserverlust, gelb, und schmilzt dann zu einer durchscheinenden Masse. Er wird vor dem Löthrohr auf der Kohle, unter schwacher Verpuffung, zu Tellurblei reducirt. Leicht in Säuren löslich. BERZELIUS.

BERZELIUS.

PbO	112	58,33	57,9
TeO <sup>2</sup>	80	41,67	42,3
PbO, TeO <sup>2</sup>	192	100,00	100,0

**C. Tellursaurer Bleioxyd.** — a. *Basisch.* — Einfach-tellursaurer Kali gibt mit Bleiessig einen weissen, voluminösen, schwer zu waschenden, in Wasser nicht ganz unlöslichen Niederschlag. — b. *Einfach.* — Der Niederschlag mit Bleizucker ist weiss, schwer, und etwas in Wasser löslich. — c. *Zweifach.* — Durch Fällen des Bleizuckers mit zweifach-tellursauerm Kali oder Natron. Der Niederschlag ist leichter in Wasser löslich als b. — d. *Vierfach.* — Der mit vierfach-tellursauerm Alkali erhaltene Niederschlag wird beim Glühen gelb, beim Erkalten wieder weiss. Löst sich, auch nach dem Glühen, in verdünnter Salpetersäure; löst sich weniger in Essigsäure, und bleibt beim Verdunsten derselben als weisses Pulver; löst sich ziemlich in Wasser. BERZELIUS.

**D. Zweifach-Schwefeltellurblei.** — Der braune Niederschlag wird beim Trocknen schwarz, gibt beim Glühen in der Retorte Wasser, und lässt eine graue, metallglänzende Masse. BERZELIUS.

## Blei und Wismuth.

**A. Wismuth-Blei.** — Beide Metalle vereinigen sich leicht in jedem Verhältnisse und unter Verdichtung. Sind 3 At. Blei mit 2 Wismuth verbunden, so zeigt das Gemisch nur Einen Erstarrungspunct (III, 98, unten), und zwar bei  $129^{\circ}$ ; bei andern Verhältnissen kommt außer diesem noch ein höherer vor, welcher bei  $Pb^2Bi$  bei  $146$  und bei  $PbBi$  bei  $143^{\circ}$  liegt. RUDBERG. — a. Mit wenig Wismuth bleibt das Blei streckbar, wird aber viel zäher. — b.  $Pb^2Bi = 312 : 213$ . Schmilzt zwischen  $163$  und  $171^{\circ}$ . DÖBEREINER (Schw. 42, 182). — c. 1 Th. Blei zu 1 Wismuth: Spröde, von blättrigem Gefüge, der Farbe des Wismuths und 10,7097 spec. Gew. MUSSCHENBROEK. Hellbleigrau, von dichtem Korn, dehnt sich beim Erstarren nicht aus. MARX. — d. 1 Th. Blei auf 2 Wismuth: Von krystallischem, grobkörnigem Bruch, dehnt sich beim Erstarren nicht deutlich aus. MARX. — e. 1 Th. Blei auf 3 Wismuth: Von blättrigem Bruch, dehnt sich ein wenig aus. MARX. — f. 1 Th. Blei auf 8 Wismuth: Großblättrig, von der Farbe des Antimons, dehnt sich beim Erstarren aus. MARX (Schw. 58, 463).

**B. Dreifach-Schwefelwismuthblei.** — Kobellit. — Von 6,29 bis 6,32 spec. Gew. und strahligem Bruch; dunkelgrau, metallglänzend, dem rohen Spießglanz ähnlich; nicht sehr hart, von schwarzem Pulver. Entwickelt, in der offenen Röhre geglüht, schwefelige Säure und Antimonoxyd; schmilzt zuerst unter starkem Brausen, dann ruhig, und umgibt sich mit gelbem Glase. Beschlägt in der schwächern Löthrohrflamme die Kohle weiß, in der stärkern, unter Schmelzung, gelb; raucht stark in der innern Flamme und gibt ein weißes Metallkorn. Schmilzt mit kohlen saurem Natron zusammen, und zieht sich in die Kohle, ein halbgeschmelztes Metallkorn lassend. SETTERBERG (Pogg. 55, 635).

SETTERBERG (von Nerike).			
3PbS	360	57,97	46,36
BiS <sup>3</sup>	261	42,08	33,18
FeS			4,72
Cu <sub>2</sub> S			1,08
SbS <sup>3</sup>			12,70
Bergart			1,45
3PbS, BiS <sup>3</sup>	621	100,00	99,49

Vielleicht vertritt in diesem Erz FeS einen Theil von PbS, und SbS<sup>3</sup> einen Theil von BiS<sup>3</sup>.

## Blei und Zink.

**Blei-Zink.** — Das Blei nimmt willig Zink auf und wird dadurch härter, ohne bei irgend einem Verhältnisse die Ductilität zu verlieren. J. F. GMELIN. Mit  $\frac{1}{6}$  bis  $\frac{1}{3}$  Zink im Kohlentiegel weißgeglüht, verliert das Blei alles Zink. FOURNET.

## Blei und Zinn.

**A. Blei-Zinn.** — Blei und Zinn sind in jedem Verhältnisse vereinbar. Das Gemisch ist härter, zäher und leichtflüssiger, als Zinn oder Blei. Essig löst daraus, wenn es auf 1 Th. Zinn nicht über 3 Blei enthält, blofs Zinn auf. PROUST, GUMMI, PFAFF (*Ann. Chim.* 57, 18; *Schw.* 6, 285; 11, 14).

Das Gemisch hat ein geringeres spec. Gew., als die Rechnung als mittleres findet; 9 Maafse Zinn vereinigen sich mit 1 Maafse Blei fast ohne Volumveränderung (auf der Tabelle mit 2 : 1 M. bezeichnet); aber je mehr von diesem Punct an die Menge des Blei's oder Zinns vermehrt wird, desto gröfser wird die Differenz zwischen dem wirklichen und dem berechneten spec. Gewichte, wie folgende Tabelle zeigt. Auf derselben ist zugleich der Schmelzpunkt (= Schm.) der Gemische angegeben. KUPFER (*Kastn. Arch.* 8, 331; *Ann. Chim. Phys.* 41, 289).

Spec. Gewicht.				Spec. Gewicht.			
Wirkl. Berechn.	Diff.	Schm.		Wirkl. Berechn.	Diff.	Schm.	
$\text{Sn}^6\text{Pb}$ 7,9210	7,9326	116		$\text{Sn}^2\text{Pb}$ 8,7454	8,7518	64	196°
$\text{Sn}^5\text{Pb}$ 8,0279	8,0372	93	194°	$\text{SnPb}$ 9,4263	9,4366	103	241
$\text{Sn}^4\text{Pb}$ 8,1730	8,1826	96	189	$\text{SnPb}^2$ 10,0782	10,0936	154	
$\text{Sn}^3\text{Pb}$ 8,3914	8,3963	69	186	$\text{SnPb}^3$ 10,3668	10,4122	254	239
2 : 1 M. 8,6371	8,6375	4	194	$\text{SnPb}^4$ 11,5551	10,6002	431	

REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 76, 136) fand das spec. Gew. von  $\text{Sn}^2\text{Pb}$  = 8,777 und das von  $\text{SnPb}$  = 9,387 bei 13,3°.

Die Legirung  $\text{Sn}^3\text{Pb}$  hat blofs einen Erstarrungspunct, bei 187°; die übrigen Legirungen zeigen ausserdem noch einen höheren, und zwar  $\text{Sn}^{12}\text{Pb}$  bei 210°, —  $\text{Sn}^6\text{Pb}$  bei 200°, —  $\text{Sn}^4\text{Pb}$  bei 190°, —  $\text{Sn}^2\text{Pb}$  bei 200°, —  $\text{SnPb}$  bei 240°, —  $\text{SnPb}^2$  bei 270° und  $\text{SnPb}^3$  bei 280°. RUDENBERG.

32 Th. Zinn auf 1 Blei: *Vierstempliges Zinn*. — 5 Th. Zinn auf 1 Blei: *Dreistempliges Zinn*. Das gewöhnliche gesetzliche Verhältniss für Zinngefässe. — 4 Th. Zinn auf 1 Blei: *Fünfspündiges Zinn*. — 3 Th. Zinn auf 1 Blei: *Vierpfündiges Zinn*. — 2 Th. Zinn auf 1 Blei: *Zweistempliges oder dreipfündiges Zinn*; *schwachtes Schnellloth* der Blechschmiede. — 1 Th. Zinn auf 1 Blei: *Zweipfündiges Zinn*; *gewöhnliches Schnellloth*. — 1 Th. Zinn auf 2 Blei: *Starkes Schnellloth*.

**B. Zinnsaures Bleioxyd.** — Ein Gemisch aus Blei und Zinn oxydirt sich beim Schmelzen an der Luft viel leichter, als jedes dieser Metalle für sich, wegen der Affinität der 2 entstehenden Oxyde gegen einander; das Gemisch von 1 Th. Zinn mit 4 bis 5 Blei verbrennt in der Glühhitze, wie Kohle, und brennt dann von selbst fort, gleich schlechtem Torf, unter Bildung blumenkohlformiger Auswüchse. BERZELIUS. In der Legirung enthaltenes Platin erschwert die Verbrennung; Gold hindert sie nicht, und scheint dabei in purpurnes Oxyd verwandelt zu werden. FOX (*J. Roy. Inst.* 1, 626). — Beim Vermischen von wässrigem zinnsauren Kali mit einem Bleisalz fällt nur wenig weisses zinnsaures Bleioxyd nieder; es scheint etwas löslich zu sein. MONROE. — Die durch Oxydation des Bleizinns erhaltene zinnische Bleiasche, oder bleiische Zinnasche, schmilzt für sich oder mit Kieselerde und Alkali zu einem weissen, undurchsichtigen *Schmelz* zusammen. *Zifferblätter* und anderes *weisses Email*.

**C. Antimon-Blei-Zinn.** — Antimonzinn wird durch Zusatz von Blei spröde. CHAUDET.

**D. Wismuth-Blei-Zinn.** — 2 Th. Wismuth auf 1 Blei und 1 Zinn, ROSE's; oder 8 Th. Wismuth auf 5 Blei und 3 Zinn, NEWTON's und D'ARCET's; oder 5 Th. Wismuth auf 2 Blei und 3 Zinn, LICHTENBERG's leichtflüssiges Metallgemisch, — bilden mit einander Legirungen, die schon unter dem Siedpuncte des Wassers schmelzen. Das Gemisch von 426 Th. (2 At.) Wismuth, 177 (3 At.) Zinn und 312 (3 At.) Blei schmilzt nach DÖBEREINER bei 99°. — ROSE's Gemisch schmilzt bei 93,75°. G. A. ERMAN (*Pogg.* 20, 269). — Nach welchem Verhältniss auch die 3 Metalle gemischt sind, so zeigen sie einen fixen Erstarrungspunct bei 98°, und außerdem 2 höhere, bewegliche. RUDEKOPF. — Das ROSE'sche Gemisch dehnt sich beim Erstarren nicht aus, sondern erst unter dem Erstarrungspuncte, daher eine Glasröhre, in welche man das geschmolzene Gemisch gezogen hat, der Länge nach platzt, wenn sie fast ganz abgekühlt ist. MARX (*Schw.* 59, 468).

$\text{Sn}^4\text{Pb}^2\text{Bi}$  hat 9,194 spec. Gew. bei 11° und schmilzt bei 120°;  $\text{Sn}^2\text{PbBi}$  hat 9,253 spec. Gew. bei 20° und schmilzt bei 95°. KROSAULT (*N. Ann. Chim. Phys.* 1, 137).

120 Pfund eines Gemisches von 3 Th. Zinn, 2 Blei und 3 Wismuth liefern beim Erkalten ziemlich deutliche Krystalle, noch unter 100° schmelzbar, welche hielten: Sn 15,76, — Pb 26,56, — Bi 57,68, also eine gleiche Atomzahl der 3 Metalle. LÖBBL (*J. pr. Chem.* 26, 511).

Kalium, zum leichtflüssigen Gemisch gefügt, erhöht dessen Schmelzpunct. H. DAVY.

**F. Blei-Zinn-Zink.** — Blofs das Gemisch  $\text{ZnSn}^2\text{Pb}^2 = \text{ZnS}^3$ ,  $3\text{PbSn}^3$  zeigt nur Einen Erstarrungspunct, und zwar bei 168°; bei andern Verhältnissen zeigen sich noch 2 höhere Erstarrungspuncte, b und c. A. u. L. SVANBERG (*Pogg.* 26, 280).

Atome.				Atome.				Atome.			
Zn	Sn	Pb	a	b	c	Zn	Sn	Pb	a	b	c
3	11	2	168		169	1	12	3	168	172	
1	6	1	169	171	204	1	18	4	168	172	178
1	9	1	168	178	183	1	21	6	168		175
1	9	2	168			1	23	10	168		178
1	12	2	168		178						

#### Fernere Verbindungen des Blei's.

Mit Eisen, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium und Iridium.

## ZWEI UND DREISSIGSTES CAPITEL.

## E I S E N.

- BERGMAN de analysi ferri. *Opusc.* 3, 1.  
 THÉNARD. Oxyde des Eisens. *Ann. Chim.* 56, 59; auch *N. Gehl.* 3, 643.  
 BUCHOLZ. Eisenoxyde. *N. Gehl.* 3, 696.  
 GAY-LUSSAC. Eisenoxyde. *Ann. Chim.* 80, 163; auch *Gilb.* 42, 265. —  
 Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 1, 33.  
 BENZELIUS. Verbindungen des Eisens mit Schwefel und Sauerstoff. *Gilb.*  
 37, 296; 42, 277. — Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 5, 149; auch *N.*  
*Tr.* 2, 2, 359. — *Pogg.* 7, 398.  
 BINMANN. Geschichte des Eisens und s. Anwendung für Gewerbe und  
 Handwerker; übers. von GEORGI. Berl. 1785.  
 KARSTEN. Handbuch der Eisenhüttenkunde. Halle 1816. — System der  
 Metallurgie 1831—32. B. 4.

*Fer, Ferrum, Mars.*

**Geschichte.** Moses spricht schon von eisernen Messern und Waffen; die Waffen der alten Griechen bestanden aber wegen der schwierigen Darstellung des Eisens meistens aus einem Gemisch von Kupfer und Zinn. — BERGMAN, PROUST, BUCHOLZ, GAY-LUSSAC und BENZELIUS haben vorzüglich seine chemischen Verhältnisse untersucht; FAIRMY entdeckte die Eisensäure.

**Vorkommen.** Das ausgebreitetste schwere Metall; selten gediegen, theils in Meteormassen, theils in feinen Körnern im Glimmerschiefer (*Kastn. Arch.* 11, 364) und im Cerit (*Ann. Pharm.* 11, 245); als Eisenoxydoxydul; als Eisenoxyd; als Oxydhydrat; als kohlen-saures, phosphors-aures, schwefels-aures, salz-saures, kiesels-aures, titans-aures, tantaligs-aures, tantals-aures, scheels-aures, arsens-aures und klees-aures Oxydul oder Oxyd; als mit Alaunerde oder Chromoxyd verbundenes Oxydul; als Achtsiebentelschwefeleisen; als Zweifachschwefeleisen; als Schwefeleisen, mit andern Schwefelmetallen verbunden, im Kupferkies, Buntkupfererz, Fahlerz, Arsenkies und Sternbergit; endlich noch in geringer Menge, oft als mannigfaltig färbendes Princip, in sehr vielen Mineral-körpern; und in den meisten organischen Körpern.

**Darstellung im Großen.** Vorzüglich aus, Eisenoxydul oder Oxyd enthaltenden, Erzen, welche gewöhnlich zur Entfernung von Schwefel, Arsen u. s. w. zuvor geröstet, und dann grob verkleinert mit Kohle oder Kooke und einem das Schmelzen der im Eisenerze enthaltenen erdigen Beimengungen befördernden Zuschläge in hohen Schachtöfen, *Hoheisenöfen*, geschichtet und durch starkes Gebläse bis zum stärksten Weissglühen erhitzt werden. Hält das Eisenerz Alaun- und Kiesel-Erde, so dient Kalk als Flussmittel; zu einem kalkhaltigen Erz werden umgekehrt Kiesel- und Alaun-Erde haltende Mineralien gefügt; am besten ist es, Kalk-haltende Eisenerze mit Kieselerde-haltenden zu verschmelzen, die sich wechselseitig als Fluss dienen. *Gattiren.* — Das aus der schmelzenden Masse sich reducirende Eisen, *Roheisen*, *Gusseisen*, welches man von Zeit zu Zeit von der darüber stehenden Schlacke befreit, und einigemal täglich unten aus-

laufen lässt, oder anschöpft, und welches mit den beim Gusseisen angegebenen Materialien verunreinigtes Eisen ist, wird im Großen durch eine theilweise Oxydation, das *Eisenfrischen* oder den *Frischprocess*, gereinigt, wobei die fremdartigen Stoffe sich vorzugsweise oxydiren und so theils als Gas, theils als Schlacke, *Frischschlacke*, trennen, während ein reineres, schmiedbares Eisen, *Frischeisen*, *Stabeisen*, *Schmiedeeisen*, zurückbleibt. Der sich theils durch die Luft, theils durch die erzeugte Frischschlacke oxydierende Kohlenstoff entweicht als Kohlenoxydgas; die Frischschlacke besteht aus kieselsaurem Kalk, Bittererde, Alaunerde, Manganoxydul, Eisenoxydul u. s. w. Im Verhältniss als das Eisen reiner wird; geht es aus dem geschmolzenen Zustande in einen bröcklichen über; bei weiter fortschreitender Reinigung schweift es zusammen, und wird dann unter dem Hammer oder zwischen Walzen völlig vereinigt und in Stangen geformt. Diese Oxydation erfolgt entweder durch Schmelzung mittelst Gebläses und Kohlen, *Frischarbeit auf Heerden*; oder mittelst der Steinkohlenflamme in Flammöfen, *Puddlingsarbeit*.

Das Stabeisen hält noch gegen  $\frac{1}{4}$  Proc. Kohlenstoff, der es härter macht; meistens sehr wenig Silicium; bisweilen Phosphor, der es kaltbrüchig, oder Schwefel, Arsen, Kupfer, die es rothbrüchig machen, und andere Metalle. — *Reinigung*. — 1. Durch Schmelzen der Eisenfeile mit  $\frac{1}{4}$  Hammerschlag unter einer Decke von gepulvertem grünen Glase oder selbst bereitetem Glase, welches frei von schweren Metallen ist, in einem verkitteten Tiegel mittelst sehr heftigen Gebläsefeuers. *BROLING*. 2. Durch Reduction eines reinen Eisenoxyds durch Wasserstoffgas. *BERZELIUS*.

*Eigenschaften*. Das Eisen zeigt sich bisweilen nach den Flächen des Würfels spaltbar. Dies fand WÖHLER (*Pogg.* 26, 182) an Eisenplatten, welche unter der Rast des Hohisenofens eingemauert, und während der ganzen Schmelzarbeit einer heftigen Glühhitze ausgesetzt gewesen waren, und BERTHAUPT (*J. pr. Chem.* 4, 245) am Aachener Meteoreisen. Auch fand WÖHLER in den Höhlungen einer grossen Walze aus Gusseisen in Oktaedern krystallisirtes Eisen. Im geschmiedeten Zustande hat das Eisen fasriges Gefüge. Es ist von allen ductilen Metallen das härteste und zäheste; lässt sich nicht in sehr dünne Platten ausbreiten, aber zu sehr feinem Drath ziehen. Das nach (1) durch Schmelzen mit Hammerschlag gereinigte zeigt nach dem Erstarren 7,8439 spec. Gew., welches beim Auswalzen zu Platten oder Ausziehen zu Drath eher zu- als abnimmt, *BROLING*; reinstes weiches Stabeisen, nur eine Spur Kohle haltend, zeigt 7,79 spec. Gew. KARSTEN, und gewöhnliches Stabeisen 7,788 *BRISSEN*. — Das Eisen wird in der Rothglühhitze weicher und zäher; lässt sich in der Weissglühhitze zusammenschweißen; zerbröckelt bei einer über den Schweißpunct gehenden Hitze unter dem Hammer, und schmilzt bei einem der höchsten Hitzgrade, nach *POUILLET* bei 1550° C., nach *DANIELL* bei 1587°, nach *MORVEAU* bei 6346° C., oder 175° *WEDGW.*, nach *MACKENZIE* bei 159° *WEDGW.* Verdampft in einer noch höhern Temperatur, wie sie sowohl durch den *HARE'schen* Deflagrator, als durch das Verbrennen des Eisens in Sauerstoffgas hervorgebracht wird. Leitet man den elektrischen Strom



des Defragnators mittelst Kohlenspitzen durch Eisen, welches sich im Vacuum befindet, so entsteht Eisendampf, welcher beim Hinzulassen von Luft mit einem Blitze verbrennt, unter Absatz eines gelbrothen Ueberzugs an das Glas. HARR. — Wird vom Magnete gezogen; lässt sich leicht attractorisch machen, verliert jedoch diese Eigenschaft um so schneller wieder, je freier es von Kohlenstoff ist. — Das durch Wasserstoffgas aus dem Oxyde reducirte Eisen ist ein graues Pulver, BERZELIUS; dasselbe leitet nicht die Elektrizität, HIGGINS u. DRAPER (N. Edinb. Phil. J. 14, 815).

Atomgewicht des Eisens = 27,187 BERZELIUS, = 25,66 CAPITAINE (Ann. Chim. Phys. 77, 126).

### Verbindungen des Eisens.

#### Eisen und Sauerstoff.

1. Das zusammenhängende Eisen bleibt bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unverändert; dasjenige, welches durch Zersetzung des Eisenoxyds mittelst Wasserstoffgases bei möglichst niedriger Temperatur dargestellt wurde, nach völligem Erkalten in Wasserstoffgas der Luft dargeboten, entzündet sich schnell und verbrennt zu Oxyd. MAANUS (Pogg. 3, 81; 4, 509); vgl. (I, 482 — 483) und STRÖMAYER (Pogg. 6, 471). Das in der Glühhitze durch Wasserstoffgas reducirte Eisen entzündet sich erst etwas unter der Glühhitze.

2. Das zusammenhängende, an der Luft bis zum Glühen erhitzte, Eisen bedeckt sich ohne bemerkliche Feuerentwicklung mit Eisenoxydoxydul, *Hammerschlag*, welches beim längeren Glühen allmählig zu Oxyd wird. Die gelbe, dann rothe, dann blaue und zuletzt graue Farbe, mit welcher sich das blanke Eisen beim sogenannten Anlassen überzieht, ist von sehr zarten Lager-Oxydoxydulen, die das Licht noch mehr oder weniger durchlassen, abzuleiten. Newton's gefärbte Ringe.

3. An der Luft oder in Sauerstoffgas bis zum Weissglühen erhitzt, verbrennt das Eisen unter lebhaftem Funksprühen zu Oxyd-Oxydul; die Verbrennung hört in der Luft bald auf, setzt sich aber bei dünnen Eisenmassen im Sauerstoffgas fort (vgl. I, 488); und die dadurch entwickelte hohe Hitze bewirkt die Verdampfung eines Theils des Eisens, welches dann zu Oxyd verbrennt. Auch in der Luft brennt eine bis zum funkensprühenden Verbrennen (Schweißen) erhitzte Eisenstange fort, wenn man entweder die Luft des Gebläses mit Heftigkeit darauf leitet, oder wenn man sie rasch im Kreise bewegt. ADDAMS (Phil. Mag. J. 11, 407 u. 448; auch J. pr. Chem. 19, 317); BOERLEY, STRATINGHAM (N. Br. Arch. 22, 305); DARCY (Pogg. 31, 496). Beim Feuer schlagen werden zarte Stahithellchen durch die Reibung am Stein getrennt und auf die Temperatur gebracht, dass sie an der Luft lebhaft verbrennen und ihre Entzündung dem Zunder u. s. w. mittheilen. Daher gibt nach H. DAVY (Gibb. 17, 446) ein Federzeug im luftleeren Raume nur sehr schwache Funken, von leuchtenden Steinstückchen herrührend; nach Denselben entzündet sich das Eisen in sehr dünnen Theilchen noch weit unter dem Glühpunkte.

4. Mit einer dünnen Lage von Wasser bedeckt und der Luft dargeboten, verwandelt sich das Eisen in Oxydhydrat,

indem es den vom Wasser absorbirten Sauerstoff der Luft aufnimmt, und sich als Oxyd mit einem Theil des Wassers vereinigt. Hierbei entsteht zugleich, weil das Eisen etwas Wasser zersetzt, aus dessen Wasserstoff und dem Stickstoff der vom Wasser absorbirten Luft etwas Ammoniak (1, 826 — 827), welches theils entweicht, theils vom Eisenoxydhydrat gebunden wird. — Befindet es sich unter einer höhern Schicht, der Luft dargebotenen, Wassers, wo also die Uebertragung des Sauerstoffs aus der Luft durch das Wasser auf das Eisen langsamer erfolgt, so bildet sich schwarzes Oxydoxydulhydrat, HALL, indem das langsam entstehende Oxydhydrat das Eisen disponirt, sich durch Wasserzersetzung in Oxydul zu verwandeln, mit welchem sich das Oxyd vereinigt. WÖHLER. — Das Eisen hält sich an feuchter Luft, falls sich kein Wasser darauf niederschlägt, z. B. unter einer mit Wasser gesperrten Glocke, in welcher sich zugleich ein Stück angelautenes Blei befindet, auf welches allein sich das Wasser absetzt. Hat jedoch das Eisen Risse, die mit Hammerschlag gefüllt sind, so schlägt sich auch auf diesen das Wasser nieder, und von hier aus erfolgt das Rosten. Auch wenn die feuchte Luft kleine Mengen von Hydrothion (welches zuerst Schwefeleisen, dann schwefelsaures Eisenoxydul bildet), Chlor, Salzsäure oder Essigsäure hält, rostet das Eisen bald; aber Kohlensäure und Ammoniak haben keinen Einfluss. v. BONDORFF (*Pogg.* 42, 388). — Unter Wasser, welches kleine Mengen alkalischer Stoffe hält, rostet das Eisen an der Luft nicht. Unter wässrigem Ammoniak, Kali oder Natron bleibt das Eisen Monate lang blank. Sättigt man Wasser bei 22° mit Kalihydrat, so reicht 1 Maafs dieser Lösung hin, um 2000 Maafs Wasser diese schützende Eigenschaft zu ertheilen; hält aber das Gemisch 4000 bis 5000 M. Wasser, so rostet das Eisen unter demselben; es rostet auch unter dem Gemisch mit 1000 bis 2000 M. Wasser, wenn dasselbe fast ganz mit kohlensaurem Gas gesättigt wird. 1 Maafs einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron kann mit 54 M. Wasser verdünnt werden; aber bei 59 M. Wasser rostet das darin befindliche Eisen. 1 Maafs gesättigte Boraxlösung darf höchstens mit 6 M. Wasser verdünnt werden und 1 M. Kalkwasser höchstens mit 3 M., wenn das Eisen darunter nicht rosten soll. Die Ursache liegt nicht etwa darin, dass die Alkalien dem Wasser die Kohlensäure entziehen, denn das Eisen rostet auch unter ausgekochtem Wasser, welches mit kohlensäurefreier Luft in Berührung ist; beim Vermischen von lufthaltigem Wasser mit Kali wird zwar die Luft ausgetrieben; aber diese Austreibung ist bei grossem Ueberschuss des Wassers nur sehr unvollständig; auch treibt kohlensaures Natron nur wenig Luft aus, und Borax keine, und dennoch schützen sie. PAYEN (*Ann. Chim. Phys.* 50, 305). — Schon lange vor PAYEN zeigte WETZLAR (*Schw.* 49, 484), dass Eisen unter, selbst sehr verdünntem, Ammoniak und Kali nicht rostet, und unter gesättigten Lösungen von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kali langsamer, als unter reinem Wasser, sofern nach ihm diese Flüssigkeiten weniger Luft absorbirt enthalten. Auch hatte HALL (*N. Quart. J. of Sc.* 3, 262; auch *Pogg.* 14, 145) gefunden, dass Eisen unter Wasser, in welches Kalk oder Bittererde geworfen wurde, und selbst in einem Gemisch von 1 Th. Kalkwasser mit 4 Th. Wasser nicht rostet. — Das Eisen rostet um so langsamer, je glatter seine Oberfläche; der Rost erzeugt sich vorzüglich in den Rissen. Das reinste Eisen rostet am schnellsten; langsamer das harte, kohlenstoffreichere Stabeisen; hierauf folgt weicher, dann harter Stahl; hierauf welches, dann hartes Guss Eisen. Schwefelgehalt im Eisen befördert das Rosten, Phosphorgehalt scheint es zu erschweren. Unter dem lockeren Eisenoxydhydrat bildet sich eine fester am Eisen hängende dünne schwarze Haut [von Oxydoxydul?]. Durch Berührung mit Zink wird das Eisen

nur so lange vor dem Rosten unter Wasser geschützt, als sich das Zink noch nicht mit einer Oxydhaut bedeckt hat. Zinn beschleunigt durch seine Berührung das Rosten des Eisens. MOR. MEYER (*J. techn. Chem.* 10, 883). — Eine aus gusseisernen Teicheln bestehende Wasserleitung verstopfte sich in einigen Jahren durch Bildung tuberculoſer Massen von Eisenoxydhydrat. Nach PAYEN oxydirt sich graues Gusseisen leichter, als weißes, und selbst als Stabeisen; in den eisernen Teicheln kommt graues und weißes Gusseisen gemengt vor; hält nun das Wasser zu wenig Alkali, um das Eisen ganz zu schützen, so oxydiren sich die aus grauem Eisen bestehenden Stellen, und erzeugen hier die Auswüchse von Rost. Lässt man auf solches Gusseisen ein Gemisch aus 75 Maafs lufthaltigem Wasser und 1 M. gesättigter Lösung von Kochsalz und kohlensaurem Natron wirken, so beginnt die Oxydation in 1 Minute, es entsteht zuerst weißliches Eisenoxydulhydrat, und Eisenoxydhydrat, welche sich in größerer Entfernung vom Eisen in Oxydhydrat verwandeln, und später bildet sich auch kohlensaures, und durch Oxydation von Siliciumeisen, kieselſaures Eisenoxydul. In Wasser, welches bloß Kochsalz hält, entsteht auch Einfachchloreisen. In Wasser, welches 0,2 Proc. Natronhydrat und 0,6 Proc. Kochsalz hält, ist die Oxydation an den Entstehungspuncten mehr umschrieben, und verbreitet sich wurmförmig. An den oxydirten Stellen wird das Eisen graphitreicher, schwärzer und welcher. PAYEN (*Ann. Chim. Phys.* 68, 405). Da dieses starke Rosten nur so selten bei den gusseisernen Wasserleitungen vorkommt, so scheint eine eigenthümliche Zusammensetzung des Gusseisens oder des Wassers hierzu nöthig zu sein. Gm.

3. Glühendes Eisen, mit Wasserdämpfen in Berührung, verwandelt sich, unter Entwicklung des Wasserstoffgases, in Oxyd-Oxydul,  $\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^3$ , in kleinen Oktaedern. GAY-LUSSAC, DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 1, 33). Auch bei längerer Einwirkung des Wasserdampfes entsteht kein höheres Oxyd. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 346). Nach HALDAT (*Ann. Chim. Phys.* 46, 70) sollen sich Rhomboeder von Eisenoxyd bilden, denen des Eisenglanzes ähnlich; doch hat er sie nicht chemisch untersucht. — Nach STROMAYER (*Pogg.* 9, 475) nimmt das Eisen verschieden viel Sauerstoff auf, um so mehr, je höher die Temperatur, und je länger der Wasserdampf einwirkt. Nach BUCHOLZ entsteht Oxydul.

6. Bei gewöhnlicher Temperatur und abgehaltener Luft zersetzt das Eisen nicht das gut ausgekochte reine Wasser, es stehe denn mit elektronegativen Stoffen, wie mit gebildetem Eisenoxyd, mit Quecksilber u. s. w. in Berührung; in diesem Falle sowohl, als beim Erhitzen bis zu 50 oder 60° zeigt sich eine schwache Wasserstoffgasentwicklung, und es scheint sich Eisenoxydoxydul zu erzeugen. HALL (*Quart. J. of Sc.* 7, 55), GUIBOUT (*Ann. Chim. Phys.* 11, 43; auch *J. Pharm.* 4, 241).

7. Bei Gegenwart solcher Säuren, die nicht selbst leicht Sauerstoff abtreten, zersetzt das Eisen schnell das Wasser und verbindet sich, unter Wasserstoffgasentwicklung, als Eisenoxydul mit den Säuren. Selbst in wässriger Kohlensäure erfolgt Wasserstoffgasentwicklung, welche bei Zusatz von Kalk aufhört. HALL.

8. Durch erhitztes Vitriolöl, durch Salpetersäure, unterchlorige Säure und andere Säuren, die den Sauerstoff minder fest halten, durch wässrige unterchlorigsaure Salze, und in der Glühhitze durch salpetersaure Salze, chloresäure Salze, Salpetergas u. s. w. wird das Eisen auf deren Kosten in

**Oxyd verwandelt.** Mit rauchender Salpetersäure verpufft gelinde erhitzte Eisenfeile. PROUST.

#### A. Eisensuboxyd?

Beim Verbrennen von Eisen im Knallgasgebläse entsteht nicht, wie beim Verbrennen in Sauerstoffgas, Hammerschlag, sondern eine geschmolzene, etwas schiedbare Masse, welche sich in Salzsäure unter Wasserstoffgasentwicklung zu salzsaurem Eisenoxydul löst, und welche constant 6,79 Proc. Sauerstoff hält, also  $\text{Fe}_4\text{O}$  oder  $\text{Fe}_3, \text{FeO}$  ist. MAR-GRAND (*J. pr. Chem.* 18, 184).

#### B. Eisenoxydul.

**Protoxyde de Fer.** — Bildet sich beim Auflösen des Eisens in solchen wässrigen Säuren, die nicht leicht ihren Sauerstoff abtreten.

Nicht für sich bekannt.

		LAVOISIER,		DÖBEREINER,		BUCH- HOLZ.	BERZELIUS.		GAY- LUSSAC.
		PROUST.	REINER.	PROUST.	REINER.		früher	später	
Fe	27	77,148	73	76,9	77	77,22	77,62	77,94	
O	8	22,857	27	23,1	23	22,78	22,38	22,06	
FeO	35	100,000	100	100,0	100	100,00	100,00	100,00	

( $\text{FeO} = 839,21 + 100 = 439,21$ . BERZELIUS.)

**Verbindungen. a. Mit Wasser.** — **Eisenoxydulhydrat.** — TRÉNARD's Angabe, als sei dieses ein eigenthümliches, weißes, niedrigeres Oxyd, wurde von PROUST, BUCHHOLZ und vorzüglich BERZELIUS (*Schr.* 29, 334) widerlegt. — Wird niedergeschlagen beim Vermischen eines aufgelösten Eisenoxydulsalzes, welches völlig frei von Oxydsalz ist, mit ausgekochtem wässrigen Kali bei abgehaltener Luft. Die weißen Flocken müssen bei völlig abgehaltener Luft gewaschen und getrocknet werden. Man nimmt daher die Fällung durch Kali in einer Flasche vor, welche man hierauf völlig mit ausgekochtem Wasser füllt, und verschließt. Nachdem sich der Niederschlag gesetzt hat, decanthirt man die Flüssigkeit bis auf eine kleine Schicht mit dem Heber; hierauf füllt man die Flasche wieder mit kochendem Wasser, welches so langsam zufließt, dass der Niederschlag nicht aufgerührt wird, schüttelt und verstopft, und reinigt so wiederholt durch Subsidiiren und Decanthiren, so schnell als möglich, weil das Eisenoxydul das Wasser bei längerer Berührung zersetzt, und sich in Oxydoxydul verwandelt. Man bringt hierauf den hellgrünen Niederschlag schnell in eine tubulirte Retorte, deren Hals mit einem Hahn versehen ist, aus welchem ein nach unten gebogenes 28 Zoll langes Rohr in Quecksilber tritt, übergießt den Niederschlag mit etwas Aether, verschließt den Tubus, erwärmt, bis der Aetherdampf nebst der Luft der Retorte durchs Quecksilber entwichen ist, und bewirkt, während die Retorte warm erhalten wird, durch Abkühlen der Röhre, dass sich darin das Wasser verdichtet, bis der Niederschlag trocken ist. Nach geschlossenem Hahn lässt man erkalten, füllt die Retorte mit Wasserstoffgas, und leert ihren Inhalt unter einer mit Wasserstoffgas gefüllten Glocke möglichst schnell in kleine weitmündige gut zu verschließende Flaschen aus. Fällt man ein Eisenoxydulsalz, statt durch Kali, durch überschüssiges Ammoniak, so entwickelt der Niederschlag bei längerem Stehen Wasserstoffgas, färbt sich immer dunkler, und wird, auf obige Art getrocknet, zu schwarzem, Ammoniak-haltendem, Eisenoxydoxydul.

Gmelin, Chemie B. III.

12

G. SCHMIDT (*Ann. Pharm.* 36, 101). — Das getrocknete Hydrat ist eine schön grüne, bröcklige, leicht zerreibliche Masse. G. SCHMIDT. Die grüne Färbung ist wohl von einer anfangenden Oxydation abzuleiten. Nicht magnelisch. WÖHLER u. LIEBIG. — Es verwandelt sich an der Luft augenblicklich, unter einer, oft bis zum Erglühen gehenden, Wärmeentwicklung in Eisenoxyd. Es absorbiert kohlensaures Gas mit Heftigkeit, wobei es heiss und schwarz wird, und löst sich in wässrigen Säuren unter starker Wärmeentwicklung. G. SCHMIDT. — Erhitzt man die Flüssigkeit, in welcher die weissen Flocken des Hydrats gefällt wurden, bis zum Kochen, so werden sie schwarz, nach WÖHLER u. LIEBIG durch Bildung von schwarzem Eisenoxydoxydulhydrat, durch hinzugesetzte Luft. Das noch feuchte Oxydul wird an der Luft schnell zu schmutzigrünem Oxydoxydulhydrat, dann zu gelbbraunem Oxydhydrat.

b. Mit Säuren zu *Eisenoxydsalzen*. Die Affinität des Oxyduls zu den Säuren ist beträchtlich. Die Eisenoxydsalze sind im trocknen Zustande meistens weiss, im gewässerten blass grünlichblau. Die löslichen zeigen erst einen süßlichen, dann einen Tintengeschmack. Sie verlieren beim Glühen ihre Säure, wenn diese flüchtig ist; der bei abgehaltener Luft erhaltene Rückstand ist Eisenoxyd, falls die Säure, wie Schwefel- oder Salpeter-Säure, ihren Sauerstoff leichter abtritt, oder Oxydoxydul, falls sie ihn fester gebunden hält, wie Kohlensäure, oder metallisches Eisen, wenn es eine organische Säure ist. Vor dem Lathrohr zeigen sie gegen kohlensaures Natron, Borax und Phosphorsalz das Verhalten des Eisenoxyds. Sie entziehen der Luft und mehreren sauerstoffhaltigen Verbindungen, namentlich dem Wasser bei Gegenwart von Chlor, der unterchlorigen Säure, der erhitzten Salpetersäure und dem in Säuren gelösten Silber-, Gold- oder Palladium-Oxyd den Sauerstoff, und verwandeln sich dadurch in Eisenoxydsalze; ist keine überschüssige Säure vorhanden, um alles gebildete Eisenoxyd gelöst zu erhalten, so fällt ein Theil desselben als gelbbraunes, basisches Salz nieder. So lange die Salpetersäure noch nicht alles Oxydsalz in Oxydsalz verwandelt hat, bleibt das aus der Salpetersäure ausgeschiedene Sticksäureoxyd vom übrigen Eisenoxydsalze mit dunkelgrünbrauner Farbe absorbiert. — Im Kreise einer 100paarigen Volta'schen Säule setzt die concentrirte Lösung des schwefel- oder salzsauren Eisenoxyduls an den Platindrath, welcher die — El. zuführt, metallisches Eisen in kleinen Körnern ab. Taucht hierbei der + Polardrath in Kochsalzlösung, welche durch feuchtes Thor vom salzsauren Eisenoxydul getrennt ist, so erhält man das Eisen in kleinen schillernden Krystallen, welche magnetische Polarität zeigen. BROUQUEREL. — Zink schlägt aus der ganz neutralen Lösung des schwefel- oder salzsauren Eisenoxyduls in einer verschlossenen Flasche, neben oxydirtem Eisen, auch metallisches nieder, welches sich theils aus Zink, theils an die ihm zunächst befindliche Wandung des Glases absetzt. FISCHER

(Pogg. 9, 246). Tauchen Zink und Kupfer, welche zusammengelöthet sind, in die neutrale salzsaure Lösung, so setzt sich das Eisen an das Kupfer als eine blauweiße, metallglänzende, sehr zerreibliche Masse, welche durch schwaches Glühen in Wasserstoffgas sehr zähe wird. CA-  
STAIN (N. Ann. Chim. Phys. 2, 126). — ANTRON (Repert. 77, 121) erhielt mit Zink kein Eisen, sondern hellgrüne, sich dunkler färbende Flocken von Eisenoxydoxydulhydrat. War hier die Luft völlig abgehalten? — Hydrothion fällt bloß die Eisenoxydulsalze, welche eine schwächere Säure enthalten, wie wässriges saures kohlen-  
saureres und neutrales klee-, wein- und essig-saures Oxydul, bis in den 3 zuletzt genannten Salzen die Säure etwas vor-  
waltet, GAY-LUSSAC; auch das benzoesaure, und selbst ein wenig das schwefel- und salz-saure, wenn letztere 2 Salze  
völlig mit Basis gesättigt sind, GRISCHOW (Scher. 27, 185). Das-  
selbe fand WACKENRODER (N. Br. Arch. 10, 118); nach Denselben fällt  
Hydrothion aus essigsaurem Eisenoxydul, oder aus mit essigsaurem Kali  
versetztem schwefel- oder salz-saurem, sehr viel Eisen, doch auch bei  
einem Ueberschusse von essigsaurem Natron nicht alles. Der schwarze  
Niederschlag ist gewässertes Einfachschwefeleisen, welches  
sich an der Luft rostbraun färbt. Dasselbe löst sich leicht in Salz-  
oder Schwefel-Säure und auch in viel Essigsäure, wofern es nicht über-  
schüssigen Schwefel hält. WACKENRODER. Die ähnlichen Niederschläge  
des Kobalts und Nickels oxydiren sich an der Luft viel langsamer.  
Denselben Niederschlag geben, unter vollständiger Fällung  
des Eisens, sämtliche Eisenoxydulsalze bei Zusatz eines  
Hydrothionalkali's, in dessen Ueberschusse er sich nicht löst.  
Nur eine Spur löst sich in Hydrothionammoniak, setzt sich aber an der  
Luft, oder bei Zusatz von hydrothionigem Ammoniak wieder ab. WA-  
CKENRODER. Eine sehr verdünnte Eisenlösung färbt sich mit Hydrothion-  
Ammoniak durch suspendirtes Schwefeleisen grün. — Actzende fixe  
Alkalien fällen alles Eisen als weißes Hydrat, welches sich  
an der Luft schmutziggrün, dann rostbraun färbt. Ammoniak  
schlägt einen Theil des Eisens als Hydrat nieder, der andere  
bleibt in der Flüssigkeit gelöst, welche sich an der Luft mit  
einer erst grünen, dann braunen Haut bedeckt. Ist das Oxy-  
dulsalz zuvor mit Salmiak versetzt, so gibt Ammoniak gar  
keinen Niederschlag, sondern bildet ein blassgrünes Gemisch  
von gleichem Verhalten an der Luft. — Einfach-kohlensaures  
Kali oder Natron und anderthalb-kohlensaures Ammoniak fällen  
weißes kohlensaures Oxydul, welches sich an der Luft bald  
grün und braun färbt, und sich bei Zusatz von Salmiak in  
der Flüssigkeit löst, die sich an der Luft grün, dann braun  
trübt. — Zweifach-kohlensaures Kali oder Natron gibt unter  
Freiwerden von Kohlensäure denselben Niederschlag; sind  
jedoch die Lösungen verdünnt, so entsteht ein klares Gemisch,  
welches erst beim Kochen kohlensaures Oxydul absetzt, und  
an der Luft grünes Oxydoxydulhydrat fallen läßt. — Kohlen-  
saurer Kalk fällt nicht die Eisenoxydulsalze. FRÉCH. — Phosphor-  
saures Natron fällt (bis zu 1000facher Verdünnung, PFARR)  
weißes phosphorsaures Eisenoxydul, sich an der Luft blau-  
grau färbend. — Arsensaures Natron fällt (bis zu 1000facher  
Verdünnung, PFARR) weißes arsensaures Oxydul, sich an der  
Luft schmutziggrün färbend. — Kleesäure und Sauerklee-  
salz

färben die Eisenoxydulsalze gelb, und fällen nach einiger Zeit gelbes klee-saures Oxydul, welches bei Anwendung einfach-klee-saurer Alkalien sogleich niederfällt. — Einfach-Cyaneisenkalium gibt, wofern seine Lösung durch Kochen von Luft befreit wurde, und das Eisensalz durchaus kein Oxyd enthält, einen weissen, sonst einen bläulichweissen Niederschlag, der sich an der Luft in Berlinerblau verwandelt. — Anderthalb-Cyaneisenkalium gibt auch bei grosser Verdünnung einen blauen Niederschlag von Berlinerblau. — Galläpfeltinctur färbt und fällt nicht die Eisenoxydulsalze, wenn sie ganz frei von Oxydsalzen sind; aber an der Luft färbt sich das Gemisch violett-schwarz. Nach *FRAPP* färbt und fällt Galläpfeltinctur wässriges saures kohlensaures Eisenoxydul purpurn.

Die nicht in Wasser löslichen Oxydulsalze lösen sich in wässriger Salzsäure. Ihre wässrige und ihre salzsaure Auflösung absorbiert viel Salpetergas, mit dunkelbrauner Färbung. — s. schwefelsaures und salzsaures Eisenoxydul.

### C. Eisenoxyd-Oxydul.

*Deutoxyde de Fer.* — Mit dem Namen Eisenoxyd-Oxydul sind Oxyde des Eisens zu belegen, die mehr Sauerstoff als das Oxydul und weniger als das Oxyd enthalten, und als Verbindungen des Oxyduls mit dem Oxyd nach verschiedenen Verhältnissen betrachtet werden können.

a. *Hammerschlag.* —  $6\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^3$ . — Beim Glühen des Eisens an der Luft bilden sich 3 Schichten von Hammerschlag, welche sich leicht trennen lassen. Die innere Schicht,  $6\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^3$ , ist schwarzgrau, poros, spröde und retractorisch. — Die äussere Schicht hält eine grössere Menge von Eisenoxyd, nach veränderlichem Verhältnisse; sie ist röthlich eisenschwarz, dicht, spröde, von schwarzem Pulver, und stärker vom Magneten anziehbar, als die innere. Der Oxydgehalt der äussern Schicht beträgt 83 bis 87 Proc. und ihre äusserste Lage hält sogar 59,8 Procent. *MOSANDER* (*Pogg.* 6, 35; auch *Schw.* 47, 81). Spec. Gew. des Hammerschlags 5,42. *P. BOULLAY.*

				Oder:	MOSANDER. BRATHIER			
6 Fe	216	75		6 FeO	310	72,92	72,56	64,8
9 O		72	25	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76	27,08	26,41	85,6
				Kieselerde			1,03	

$6\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^3$  288 100      288 100,00    100,00    100,0  
*BRATHIER* (*Ann. Chim. Phys.* 27, 19; auch *Schw.* 43, 319) betrachtet den Hammerschlag als  $4\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^3$ ; *MOSANDER* leitet die von *BRATHIER* gefundene grössere Menge von Eisenoxyd von dem Umstande ab, dass *BRATHIER* die innere und äussere Schicht zusammen untersuchte.

b. *Magneteisen.* —  $\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^3$ . — Findet sich natürlich, auch in manchen Meteorsteinen. — *Bildung.* 1. Beim raschen Verbrennen des Eisens in Sauerstoffgas oder in der Gebläseluft. *MITSCHERLICH* (*Pogg.* 15, 632). — 2. Beim Glühen des Eisens (oder des Hammerschlags, *REGNAULT*) in einem Strom von Wasserdampf. *GAY-LUSSAC, DESPRETZ.* Die Eisenplatten, welche zur Abhaltung der Feuchtigkeit unter den Sohlstein der Hoheisöfen gelegt werden, und Glühhitze erhalten, verwandeln sich in 6 bis 10

Jahren durch die Feuchtigkeit des Erdbodens völlig in theils krystallisches, theils derbes retractorisches (nicht attractorisches) Magneteisen; eben so die untere Seite der Frischböden, welche mit Wasserdampf in Berührung kommt. Koch (*Ueber krystall. Hüttenproducte* S. 17). —

3. Beim Schmelzen von Einfachchloreisen mit trockenem kohlen-sauren Natron bei schwacher Glühhitze und Ausziehen des Chlornatriums mit Wasser erhält man Magneteisen als schwarzes, schweres Pulver. LIEBIG u. WÖHLER (*Pogg.* 21, 5837. [Erfolgt hierbei die höhere Oxydation des Eisens durch den Sauerstoff der Luft oder durch den der Kohlensäure im kohlensauren Natron?])

Das natürliche ist nach Fig. 2, 3, 5, 6 u. 2. zum regulären System gehörigen Gestalten krystallisirt; wenig spaltbar nach o. Härter als Flusspath; von 5,094 spec. Gewicht; von muschligen Bruche, eisenschwarz, von schwarzem Pulver. Leichter schmelzbar, als Eisen. Vor dem Löthrohr schwierig. Retractorisch und oft attractorisch. — Das nach (2) gebildete Oxyd-oxydul hat 5,40 spec. Gew. P. BOULLAY. Es zeigt Krystalle von Fig. 1, 4 und 8. Koch.

			BERZELIUS.	FUCHS.	DESFRAYS.	GAY-LUSSAC.
			Norra.	natürl.	nach (2)	bereitet.
3 Fe	81	71,68	71,96	71,91	72,46	72,5
4 O	32	28,32	28,14	28,09	27,54	27,5
Fe <sup>2</sup> O <sup>4</sup>	113	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0
Oder:			BERZELIUS.	FUCHS.	VAUGURLIN.	KOBELL.
			Norra.	natürl.	Brasilien.	Schwarzenstein.
FeO	35	30,97	31	30,88	28	25
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	78	68,03	69	68,40	72	75
FeO, Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	113	100,00	100	99,28	100	100

(Fe<sup>2</sup>O<sup>4</sup> = 3. 339,91 + 400 = 1417,63. BERZELIUS.)

Für die Analyse des Magneteisens von Schwarzenstein passt die Formel 3FeO, 4Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, wahrscheinlich hält es Eisenglanz beigemengt. v. KOBELL (*Schr.* 63, 193; 64, 429; *J. pr. Chem.* 1, 86). KANSTEN's Analysen verschiedener Arten von Magneteisen s. in (*Kansten's Arch. f. Bergb. u. Hüttenk.* 16, 17). — Auf der Sohle der Puddlingsöfen entsteht ein Gemenge von kiesel-saurem Eisenoxydul und Magneteisen; letzteres findet sich in Drusen von regelmäßigen Tetraedern, entockten Oktaedern und Rhombendodekaedern; dieselben lösen sich in Salzsäure unter Bildung von Kieselgallerte, und halten 35 Proc. Eisenoxydul, 58 Eisenoxyd und 7 Kieselerde. LAURENT u. HOLMS (*Ann. Chim. Phys.* 60, 330; auch *J. pr. Chem.* 7, 339). Wohl ein Gemenge von 3(FeO), Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> und von FeO, SiO<sup>2</sup>.

*Zersetzungen des Eisenoxyd-Oxyduls.* 1. Durch Kohle in der Weißglühhitze zu Metall. Gepulverter Hammerschlag, in einem Kohlestiegel geglüht, zeigt sich nach aufsen in welches, pulvriges, schwarzblaues Eisen verwandelt; hierauf folgt mehr nach innen olivengrünes Eisen, welches sehr rein, frei von Kohlenstoff und Sauerstoff ist, dann bis zu innerst ein Gemenge von olivengrünem Eisen und unzersetztem Hammerschlag; nirgends hat sich oxydfreies Oxydul erzeugt. BERTHIER. — 2. Durch Wasserstoffgas bei jeder Temperatur zwischen ungefähr 400° und der stärksten Hitze des Windofens zu Metall; überhaupt bei derselben Temperatur, bei welcher umgekehrt Wasser durch glühendes Eisen zersetzt wird. GAY-LUSSAC (vgl. I, 181, unten). — Auch Ammoniakgas er-



duchrt in der Glühhitze das Eisen. — Das *Ferrem pulveratum* läßt sich durch Reduction des gepulverten Hammerschlags mittelst des Wasserstoffgases in einer eisernen Röhre am besten zu bereiten sein. — 3. Kohlenoxydgas verhält sich wie Wasserstoffgas; es reducirt das glühende Eisenoxydoxydul unter Kohlensäurebildung zu Metall, während die Kohlensäure durch glühendes Eisen unter Bildung von Eisenoxydoxydul zu Kohlenoxyd reducirt wird. DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 43, 222; auch *Pogg.* 18, 159); GÖBEL (*J. pr. Chem.* 6, 386); LEPLAY u. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 65, 404). — Auch wenn das kohlen saure Gas mit einem gleichen Maasse Kohlenoxydgas gemengt ist, verwandelt es glühendes Eisen in Oxydoxydul. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 65, 426). — 4. Durch Kalium und Natrium bei ungefähr 300°, unter schwacher Lichtentwicklung, zu Metall. — 5. Durch Glühen mit Schwefel in schwefelige Säure und Schwefeleisen. — 6. Im feingepulverten Zustande mit weniger verdünnter Salzsäure behandelt, als zur völligen Lösung erforderlich ist, zerfällt es in sich auflösendes Oxydul, und in ungelöst bleibendes rothes Oxyd. BERZELIUS (*Schw.* 15, 291).

*Verbindungen.* a. Mit Wasser. — *Eisenoxydoxydul-Hydrat.* — *a. Schmutzig-grünes.* — Durch kurzes Aussetzen des weissen Eisenoxydulhydrats an die Luft, oder durch Füllen eines Gemisches von Eisenoxydulsalz und wenig Eisenoxydsalz durch Ammoniak oder Kali erhält man ein schmutzig-grünes Eisenoxydoxydulhydrat, welches an der Luft schnell in rostbraunes Eisenoxydhydrat übergeht.

*β. Schwarzes.* — Fällt aus der salzsauren Lösung des Magneteisens, oder aus einem Gemisch von Eisenoxydulsalz und Eisenoxydsalz in dem Verhältnisse, das auf 1 At. Oxydul 1 At. Oxyd kommt, bei Zusatz von Ammoniak oder Kali nieder. — 1. Die gelbe Lösung des Magneteisens in Salzsäure gibt mit Ammoniak einen braunschwarzen Niederschlag, der selbst noch in der Flüssigkeit magnetisch ist, so dass er sich um einen eingetauchten Magnet sammelt. Er lässt sich auf dem Filter auswaschen, ohne sich höher zu oxydiren. LIEBIG u. WÖHLER (*Pogg.* 21, 583; auch *Mag. Pharm.* 34, 188). — 2. Denselben Niederschlag erhält man durch Mischen von schwefelsaurem Eisenoxyd-Ammoniak und Eisenvitriol in dem Verhältnisse, dass das Eisenoxyd 3mal so viel Sauerstoff hält, als das Oxydul, und Füllen mit Ammoniak. Beträgt die Menge des Eisenvitriols mehr, so fällt überschüssiges Oxydulhydrat nieder, welches sich schneller oxydirt; bei überschüssigem Eisenoxydsalz fällt freies Eisenoxydhydrat nieder, von welchem das Oxydoxydulhydrat durch den Magnet getrennt werden kann. ABICH (*Pogg.* 23, 354). — 3. Man nimmt 2 gleiche Theile Eisenvitriol; den einen löst man in Schwefelsäure-haltendem Wasser und oxydirt ihn in der Siedhitze durch, in kleinen Antheilen zugefügte Salpetersäure. Den andern Theil des Eisenvitriols löst man in ausgekochtem Wasser. Hierauf mischt man beide Lösungen, schlägt das Gemisch noch heiss durch, auf einmal im Ueberschuss zugefügtes Ammoniak nieder, und erhitzt den braunschwarzen Niederschlag mit der Flüssigkeit noch einige Minuten zum Kochen. Das gefällte Oxydoxydulhydrat wird auf dem Filter gesammelt und gewaschen, wobei es sich nicht höher oxydirt, dann bei gelinder Wärme getrocknet. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 22, 56). [Nach dieser Vorschrift sollte  $2\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$  entstehen; aber, wenn nicht schon durch noch vorhandene Salpetersäure oder Luftzutritt der Oxydgehalt vermehrt wird, so geschieht dieses ohne Zweifel

durch Wasseroxidation. — Eben so verfährt MURKIN (*Phil. Mag. J. 20, 346*), nur, dass er die etwa im Ueberschuss zugefügte Salpetersäure zuvor durch Einkochen verjagt, und dass er die Fällung, statt durch Ammoniak, durch Kali unter Kochen vornimmt. Der Niederschlag zeigt unter dem Mikroskop braune durchsichtige Blättchen. — 4. BÖTTGER (*Beiträge 2, 12*) fällt oxydfreies Eisenvitriol durch kohlensaures Natron, wäscht den Niederschlag einigemal durch Decanthiren, und kocht ihn dann mit ziemlich concentrirter Kalilauge. So erhält man ein sammet-schwarzes Pulver, welches viel weniger geneigt ist, sich höher zu oxydiren, als das durch Ammoniak erhaltene. [Beim Kochen des Niederschlags mit Kali bei abgehaltener Luft entwickelt sich kein Wasserstoffgas, und der Niederschlag bleibt grauweiß. Gm.] — 5. NOEL (*N. J. Pharm. 1, 68*) fällt Eisenvitriol durch kohlensaures Natron, wäscht das kohlensaure Eisenoxydul durch Decanthiren, lässt es auf Leinen abtropfen, und erhitzt es dann im gußeisernen Kessel unter beständigem Umrühren, bis es trocken ist. Hierdurch verwandelt es sich in ein eisenschwarzes Pulver. SOUDRIAN erhielt so ein nicht rein schwarzes Präparat, welches mit Salzsäure noch Kohlensäure entwickelte. — 6. PAVUS erhält 4 Th. gepulvertes Eisen mit 5 Th. Eisenoxyd und der 2 bis 3fachen Wassermenge im Kolben einige Zeit in gelindem Kochen. Das Gemenge wird unter Entwicklung stinkenden Wasserstoffgases bald dunkelbraun, dann schwarz. Entwickelt sich kein Gas mehr, und setzt sich das erzeugte schwarze Pulver leicht ab, so schlämmt er es vom übrigen Eisen ab, bringt es auf ein Filter von lockerem grauem Filte-papier, wickelt dieses nach dem Abfließen des Wassers in viel Papier ein, und trocknet es rasch in heißer Luft. Das schwarze, sehr lockere Pulver löst sich in Säuren ohne Gasentwicklung, und wird daraus durch Alkalien schwarz gefällt. — Man trockne das Präparat nicht in der Wärme, weil es sich sonst durch Oxydation bräunt. Das Eisenoxyd gibt hierbei keinen Sauerstoff an das Eisen ab, sondern durch seine prädisponirte Affinität zum Eisenoxydul veranlasst es das Eisen zur Zersetzung des Wassers. Zink, mit Eisenoxydhydrat und Wasser gekocht, wird nicht oxydirt; eben so wenig disponiren die Hydrate der Alaunerde oder des Chromoxyds die Oxydation des Eisens. WÖHLER (*Ann. Pharm. 28, 93*).

Das schwarze Eisenoxydoxydulhydrat erscheint nach dem Trocknen in braunschwarzen, spröden, sehr magnetischen Stücken von muschligen Bruche, und dunkelbraunem Pulver. Es hält ungefähr 7 Proc. Wasser, und verliert dieses beim Erhitzen in einer Retorte, wobei schwarzes Oxydoxydul bleibt. An der Luft erhitzt, wird es zu Eisenoxyd. Aus seiner gelben Lösung in Salzsäure wird es durch Ammoniak unverändert gefällt. WÖHLER.

Der Eisenmoor, *Aethiops martialis Lemeryi*, ist ein Gemisch von Eisenoxyd und Eisenoxydul, je nach seiner Bereitungsweise nach verschiedenen Verhältnissen, und zum Theil gewässert.

Wasserfreies *Aethiops* liefern folgende Methoden: 1. Man leitet Wasserdampf über glühendes Eisen, oder besprengt glühende Eisenfeile oder Nägel wiederholt mit Wasser, bis sie zerreiblich geworden sind. Hier entsteht  $\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 2. Man glüht ein taugliches Gemenge von gepulvertem Eisen und Eisenoxyd, in einen Tiegel fest eingestampft, nach dem Verschließen desselben heftig 2 Stunden lang. Um hierbei  $\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$  zu erhalten, sind auf 27 Th. (1 At.) Eisen 312 Th. (4 At.)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nöthig. VAUGHAN und BUCHOLTZ schreiben, in der Absicht, reines Eisenoxydul zu bereiten, auf 27 Th. Eisen nur 25 Th. (etwas über 1 At.) Eisenoxyd vor; das Product muss dann noch metallisches Eisen halten. — 3. Man mengt Eisenoxydhydrat mit soviel Olivenöl, dass ein feuchtes Pulver entsteht, und glüht in einem bedeckten Tiegel oder in einer Retorte; statt Oxydhydrat dient auch trocknes Oxyd, und statt Oel Wachs oder Essig,

letzterer in größerer Menge angewandt, worauf man in der Retorte destillirt und den Rückstand bis zum Glühen erhitzt. Die aus diesen Stoffen zurückbleibende Kohle dient zur theilweisen Reduction des Oxyds; beträgt aber ihre Menge zu wenig, so bleibt überschüssiges Oxyd; bei zu viel bleibt Kohle beigemengt, oder diese reducirt bei starker Hitze einen Theil des Oxydoxyduls zu Metall.

**Gewässerter Aethiops.** 1. Man setzt Eisenfeile, in einem weiten Gefäße mit einer hohen Wasserschicht übergossen, längere Zeit unter öfterem Umrühren der Luft aus, decanthirt von Zeit zu Zeit das sich bildende schwarze leichtere Pulver von der übrigen Eisenfeile, sammelt es schnell auf dem Filter und trocknet es schnell bei mäßiger Wärme. **LEMERY.** Befeuchtet man die Eisenfeile nur mit wenig Wasser, und rührt um, so erfolgt die Oxydation viel rascher, unter Wärmeentwicklung, so dass das verdampfende Wasser zu ersetzen ist, und nach 5 Tagen lässt sich viel Eisenoxydhydrat abschlämmen. **CAVEZZALI.** Dieses Präparat kommt ohne Zweifel mit dem (III, 188) beschriebenen schwarzen Eisenoxydoxydulhydrat überein, und die viel schnelleren Darstellungsweisen desselben nach **PARUSS** und **WÖHLER** sind vorzuziehen.

b. Mit Säuren zu *Eisenoxydoxydul-Salzen*. — Sie werden erhalten durch unvollkommene Oxydation der Eisenoxydulsalze, oder durch unvollkommene Desoxydation der Eisenoxydsalze, oder durch Vermischen von Eisenoxydulsalzen mit Eisenoxydsalzen, oder durch Auflösen von Eisenoxydoxydul in Säuren. Sie sind meistens lebhaft grün, bräunlich oder gelb, und schmecken eisenhaft. Sie verwandeln sich durch Oxydation, gleich den Oxydulsalzen, in Oxydsalze. Mehrere oxydirbare Körper, wie Hydrothion, Metalle u. s. w., verwandeln sie umgekehrt durch Entziehung von Sauerstoff in Oxydulsalze. Sie können als bloße Gemische von Oxydulsalzen und Oxydsalzen betrachtet werden, und zeigen viele Reactionen, welche der einen oder andern Art dieser Salze zukommt. Eigenthümlich für sie ist der grüne, schwarze oder, bei noch mehr Oxydsalz, braunschwarze Niederschlag mit Alkalien, und der blane mit Cyankalium; mit den Oxydulsalzen haben sie die blaue Fällung durch Anderthalb-Cyaneisenkalium gemein; und mit den Oxydsalzen die Reaction gegen Meconsäure, Galläpfeltinctur, Schwefelblausäure und Einfach-Cyaneisenkalium.

#### D. *Eisenoxyd.*

**Roths Eisenoxyd, Peroxyde de Fer.** Kommt vor als *Eisenglanz*, *Rotheisenstein* und *Martit*.

**Darstellung.** 1. Man glüht längere Zeit das Metall oder das Oxydoxydul an der Luft. *Crocus Martis adstringens.* — 2. Man glüht Eisenoxydhydrat. — 3. Man glüht heftig calcinirten Eisenvitriol oder halb-schwefelsaures Eisenoxyd. *Kolkothar, Caput mortuum Vitrioli.* — 4. Man oxydirt das Eisen durch Salpetersäure, dampft ab und glüht. — 5. Man lässt 1 Th. Eisenfeile mit 3 Salpeter verpuffen, und zieht das Kali mit Wasser aus. *Crocus Martis Zwelferi.*

**Eigenschaften.** Der Eisenglanz hat als Grundform ein spitzes Rhomboeder, Fig. 151, ferner Fig. 153, 155, 156, 157;  $r^2 : r^5 =$

37° 9';  $r_1 : r_2$  oder  $r_5 = 92^\circ 51'$ ; etwas spaltbar nach r. HAUY. Spec. Gew. 5,251 MOHS. Weicher als Quarz; stahlgrau, von braunrothem Pulver. Lässt in dünnen Blättchen, wie es als Eisenglimmer vorkommt, das Licht mit rother Farbe durchfallen. Der Rotheisenstein ist meist von fasrigem Gefüge, minder hart, braunroth und höchstens von 4,7 spec. Gewicht. — Der Martit, wiewohl reines Eisenoxyd, krystallisirt in regelmäßigen Oktaedern, also wohl Dimorphie. KOBELL (*Schw.* 69, 196). — Das künstliche Eisenoxyd, durch heftiges Glühen des schwefel- oder salpeter-sauren Oxyds erhalten, ist stahlgrau und metallisch; bisweilen, durch Erhitzen des Andernhalbchloreisens in lufthaltigen Gefäßen entstanden, zeigt es sich in denselben Blättchen sublimirt (*Fig. 153*, mit überwiegenden p-Flächen), wie der Eisenglimmer, und mit rother Farbe durchsichtig. So auch in einem Töpferofen, worin mit Kochsalz glasirt wurde. MITSCHERLICH (*Pogg.* 15, 630).

			BUCH- OLZ.	GAY- LUSSAC.	STRO- MEYER.	BERZE- LIUS.	DÖBE- REINER.	THOM- SON.
2Fe	54	65,28	70,42	70,27	69,85	69,22	69	68,965
3O	24	30,77	29,58	29,73	30,15	30,78	31	31,035
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	78	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100	100,000

(Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> = 2. 339,31 + 300 = 978,42. BERZELIUS.)

**Zersetzungen.** 1. Durch gelindes Glühen mit Kohle zu Eisenoxydoxydul; durch stärkeres zu Metall. Eisenoxyd, im Kohlentiegel weisgeglüht, liefert zunächst der Kohlenwandung nicht eher Metall, als bis das übrige Oxyd bis ins Innerste in Oxydoxydul verwandelt ist. BERTHIER. Diese Reduction auch der nicht von der Kohle berührten Theile des Oxyds zu Oxydoxydul ist vom Kohlenoxydgas abzuleiten. Glüht man in einer Porcellanröhre, am einen Ende verschlossen, 2 weit von einander entfernte Platintiegel, deren einer ein Stück Kohle, der andere ein Stück Eisenglanz hält, so entwickelt sich Kohlenoxydgas mit kohlensaurem Gas, und der Eisenglanz wird zu Metall reducirt. Denn der Sauerstoff der Luft in der Röhre bildet mit der Kohle Kohlenoxydgas, welches durch das Eisenoxyd in Kohlensäure, und durch die Kohle wieder in Kohlenoxyd verwandelt wird u. s. f. Ist die Röhre mit Stickgas gefüllt, so erfolgt die Reduction viel langsamer; hier dient die kleine Menge von Sauerstoff und Wasserstoff in der Kohle, die sich als Kohlenoxydgas und Wasserstoffgas entwickeln, zur Einleitung der Reduction. LEPLAY u. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 65, 408; auch *J. pr. Chem.* 13, 284). — Dass in BERTHIER's Versuch nicht eher metallisches Eisen entsteht, als wenn alles Eisenoxyd in Oxydoxydul verwandelt ist, lässt sich nicht aus dem von der Kohlenwandung aus in das Innere dringenden Kohlenoxydgas erklären, da dieses nicht durch das Oxydoxydul hindurchgehen kann, ohne es zu Metall zu reduciren; es ist daher eine Durcheinanderschiebung der Atome, wie bei galvanischen Zersetzungen anzunehmen, wobei sich der Sauerstoff des Oxyds aus dem Innern gegen die Kohlenwandung begibt. Denn auch Kupfer, mit Kupferoxyd umgeben, verwandelt sich beim Glühen bis zu beträchtlicher Tiefe in Kupferoxydul, in welches auch das Oxyd übergeht, und bei diesem Versuche wirkt doch kein Gas ein. URGEN (*Ann. Pharm.* 29, 261). — Auch BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 49, 131) nimmt bei BERTHIER's Versuch eine solche galvanische Bewegung an. — [Da nach LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 65, 404) Kohlenoxydgas, mit einem gleichen Maasse kohlensaurem Gas gemengt, das Eisenoxyd bloß bis zu Oxydoxydul reducirt, so bleibt die Erklärungsweise von LEPLAY u. LAU-

RENT in dem Falle zulässig, wenn man annehmen darf, dass die Diffusion der Gase in der pulverigen Oxydoxydulmasse rasch genug erfolgt, um das im Innern erzeugte kohlen saure Gas in hinreichender Menge gegen die Kohlenwandung zu führen, und dadurch die ohnehin schwache reducirende Kraft des von der Kohlenwandung nach Innen strömenden Kohlenoxydgases aufzuheben.] — Vor dem Löthrohr, mit kohlen saurem Natron, geht das Oxyd mit diesem in die Kohle, und reducirt sich darin leicht zu einem durch Zerreiben der Kohle und Schlämmen zu erhaltenden Metallpulver. BERZELIUS. — 2. Ein Strom von Kohlenoxyd gas reducirt in einer Röhre glühendes Eisen oxyd erst zu Oxydoxydul, dann langsam zu Metall. GÖBEL (*J. pr. Chem.* 6, 386), GM. — PROUST (*Scher. J.* 10, 113; auch *Güb.* 25, 116) und NASSE (*Schw.* 46, 73) fanden Eisen oxyd im Porcellanofen zu Metall reducirt, ohne Zweifel durch Kohlenoxyd gas; auch fand PROUST, dass sich Eisen oxyd beim Glühen in Tiegeln (in welche das Kohlenoxyd gas des Feuers dringen konnte) zu Oxydoxydul reducirt, nicht in einer beschlagenen Retorte. — 3. Wasserstoff gas wirkt wie Kohlenoxyd gas. Die Reduction beginnt etwas über dem Siedpuncte des Quecksilbers. MAGNUS. — Auch Ammoniak gas reducirt zu Metall. — 4. Beim Glühen des Eisen oxyds mit Schwefel entsteht schweflige Säure und Schwefel eisen. — Kochendes salz saures Zinnoxydul bewirkt keine Reduction. A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 23, 85).

*Verbindungen.* a. Mit Wasser. *Eisen oxydhydrat.* — Findet sich als Brauneisenstein u. s. w. Viel Brauneisenstein scheint dadurch gebildet zu sein, dass aus der Erde dringendes Wasser, welches saures kohlen saures Eisen oxydul gelöst enthält, bei Luftzutritt Eisen oxydhydrat absetzt. Verdunstet aus diesem Wasser die Kohlensäure bei abgehaltener Luft, so setzt sich einfach kohlen saures Eisen oxydul als Sphärosiderit ab. BISCHOF (*Schw.* 68, 420). Vieles Oxydhydrat entstand durch Verwitterung des kohlen sauren Eisen oxyduls und des Schwefeleisens. — *Darstellung.* 1. Man setzt mit Wasser befeuchtetes Eisen längere Zeit der Luft aus. *Eisenrost, Crocus Martis aperitivus.* — 2. Man bietet Eisen oxydulhydrat oder kohlen saures Eisen oxydul, durch Fälln des Eisenvitriols mit einem ätzenden oder kohlen sauren Alkali erhalten und gewaschen, im feuchten Zustande der Luft dar. — 3. Man fällt ein Eisen oxydsalz mittelst überschüssigen ätzenden oder kohlen sauren Alkali's. Dieser Niederschlag enthält nach BERZELIUS immer etwas von dem angewandten Alkali. — Das natürliche erscheint braun oder gelb, in dünnen Tafeln krystallisirt, haarförmig, fasrig, dicht, muschlig oder ochrig. — Der Eisenrost und das nach (2) erhaltene Hydrat ist eine gelbbraune, zerreibliche, erdige Masse. Das nach (3) durch Ammoniak gefällte Hydrat trocknet zu einer dichten braunen Masse von glänzendem muschlichen Bruche ein. — Hat man aus den lockerern Arten des natürlichen oder künstlichen Hydrats durch gelindes, nicht bis zum Glühen gehendes Erhitzen das Wasser ausgetrieben und erhitzt das zurückbleibende Oxyd etwas stärker, so verglimmt es, ohne weiter an Gewicht abzunehmen, und ist jetzt minder in Säuren löslich. BERZELIUS.

Es gibt verschiedene Arten von natürlichem und künstlichem Hydrat, welche sich nicht blofs durch ihr Aeußeres, sondern auch durch verschiedenen Wassergehalt unterscheiden. Nach den bis jetzt gegebenen Analysen lassen sich folgende Arten unterscheiden:

a.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Hierher gehören: a. Nadelkiesenstein von Oberkirchen. (Ist mit Mangasit (H, 4687) isomorph, von 4,32 spec. Gew., hält 10,56 Proc. Wasser. BREITHAUPF.) — b. Göthit (Pyrosiderit, Basinglimmer) von Eisenfeld in Nassau. — c. Lepidokrokit vom Hollerter Zug im Westerwalde. (BREITHAUPF. fand in dem von Hamm 14,22 und in dem von Baden 13,49 Proc. Wasser.) — d. Brauneisenstein in Afterkrystallen des Schwefelkieses aus Sachsen. Eine ähnliche Zusammensetzung hat nach KOEHL (J. pr. Chem. 1, 181) der von Maryland und Beresof. — e. Dessgl. aus dem Orenburgschen (sogen. mineralische Hagelkörner).

	K O E L L.					HERMANN.	
	a	b	c	d	e		
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	78	89,65	90,53	86,35	85,65	88,34	90,03
$\text{H}_2\text{O}$	9	10,35	9,47	11,38	11,50	11,66	10,19
$\text{SiO}_2$		Spur		0,85	0,35	2,00	
$\text{CaO}$				Spur	Spur		
$\text{Mn}_2\text{O}_3$				0,51	2,50		
$\text{CuO}$				0,31			
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	87	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,81

β.  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — a. Fasriger Brauneisenstein (brauner Glaskopf) von Viedesdos. — b. Dessgl. von Kamensk. — c. Dessgl. von Hornhausen. Nach BREITHAUPF. hält der braune Glaskopf im Mittel 13,59 Proc. Wasser, und daneben einige Proc. Kieselerde, die beim Auflösen in Säuren gallertartig bleibt, und die er im fasrigen Brauneisenstein als wesentlich ansetzt. — d. Dichter Brauneisenstein in Afterkrystallen des Schwefelkieses von Fr. Münden. — e. Eisenrost, nach (1) dargestellt.

			DAUBUIS-SON.	KO-BELL.	SCHÖN-BERG.	KO-BELL.	BRUN-LIV.
			a	b	c	d	e
$2\text{Fe}_2\text{O}_3$	156	85,24	82	83,38	82,27	82,24	85,3
$3\text{H}_2\text{O}$	27	14,76	14	15,01	13,26	18,26	14,7
$\text{SiO}_2$			1	1,61	4,50	4,50	
$\text{Mn}_2\text{O}_3$			2				
$2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$	183	100,00	96	100,00	100,03	100,00	100,0

γ.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — a. Nelkenbrauner fasriger Brauneisenstein von Raschau, von 3,34 spec. Gew. — b. Das aus salzsaurem Eisenoxyd durch Ammoniak gefällte Hydrat, bei 100° getrocknet. Der Glühverlust kann außer aus Wasser auch aus etwas Ammoniak bestehen. — c. Dessgl. in der Sonne getrocknet (ist ungefähr  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

	BREITHAUPF.		GM.		BRATHIER.	
	a	b	c	d	e	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	78	81,25	80,3	81,40	72	
$2\text{H}_2\text{O}$	18	18,75	19,7	18,51	28	
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	96	100,00	100,0	100,00	100	

b. Mit Säuren zu Eisenoxydsalzen. Die Affinität des Eisenoxyds zu den Säuren ist viel geringer, als die des Oxyduls. Das krystallisierte und geglühte Eisenoxyd löst sich sehr langsam in Säuren; das Hydrat leicht. Auch entstehen Eisenoxydsalze beim Aussetzen der Oxydulsalze und der Oxyd-Oxydulsalze an die Luft, beim Erhitzen derselben mit Salpetersäure, oder Zusammenbringen mit wässrigem Chlor oder mit andern sauerstoffhaltenden Verbindungen; beim Auflösen des Eisens in Salpetersäure oder einer mit Salpetersäure vermischten und erhitzten Säure. — Die entwässerten dreifach-sauren Eisenoxydsalze sind meistens weiß, die was-



serhaltigen und die basischeren sind meistens braun, oder braungelb, und schmecken, wenn sie löslich sind, sehr tintenhaft, und schrumpfender, als die Oxydulsalze. Sie verlieren beim Glühen ihre Säure, wenn diese flüchtig ist, und zeigen vor dem Löthrohr die Reactionen des Eisenoxys. 1 At. Eisenoxyd braucht 3 At. Säure zur Bildung normaler Salze, und diese sind größtentheils in Wasser löslich, und röthen dann Lackmus. Entzieht man mehreren dieser Lösungen einen Theil ihrer Säure durch Alkali, so färben sie sich dunkler rothbraun, und lassen dann beim Kochen Oxydhydrat oder ein basisches Salz fallen. HERSCHEL (*Pogg.* 25, 628). Das Eisenoxyd fällt um so reichlicher nieder, je mehr die Lösung verdünnt wird. Fügt man z. B. zu einem verdünnten Eisenoxysalze Ammoniak, bis die Flüssigkeit ganz neutral ist, so setzt sie beim Erhitzen Eisenoxyd ab; die erkaltete Flüssigkeit wieder neutralisirt, gibt beim Erhitzen wieder einen Niederschlag von Eisenoxyd u. s. f., bis alles Oxyd gefällt ist. Die vollständige Fällung des Eisenoxys lässt sich auf einmal erhalten, wenn man die bis zum Kochen erhitzte Eisenlösung mit verdünntem Ammoniak versetzt, bis sie Lackmus nicht mehr röthet, oder ganz schwach alkalisch reagirt; Mangan-, Kobalt- oder Nickel-Oxydul, so wie Ceroxydul, bleiben hierbei gelöst. HERSCHEL (*Phil. Transact.* 1821, 293; auch *Ann. Chim. Phys.* 20, 304; *Ausz. Schw.* 82, 452). Auch kann man die Lösung durch Kali neutralisiren, dann stark verdünnen und kochen; am besten eignet sich eine schwefelsaure Lösung, weil das niederfallende basisch-schwefelsaure Eisenoxyd unlöslich ist, während sich das basisch-salzsäure ein wenig, und das salpetersaure noch mehr in Wasser löst. TH. SCHKEERER (*Pogg.* 49, 306). — Eisen verwandelt bei abgehaltener Luft die gelösten Eisenoxysalze in Oxydulsalze. z. B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + \text{Fe} = 3(\text{FeO}, \text{SO}_3)$ . Ähnlich wirken andere Metalle, selbst Silber, in der Siedhitze, während in der Kälte ein Eisenoxydulsalz sich mit einem Silberoxysalze unter Fällung von Silber in Eisenoxysalz verwandelt (I, 128). — Phosphorige Säure verwandelt die Eisenoxysalze unter Bildung von Phosphorsäure in Oxydulsalze, in der Kälte langsam, in der Wärme sogleich. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 50, 363). Phosphoroxyd gibt mit salzsaurem Eisenoxyd einen weissen Niederschlag. LEVERRIER. — Schweflige Säure reducirt die Oxydsalze sehr leicht zu Oxydulsalzen, besonders beim Erwärmen. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 29, 281). Die Angabe von R. PHILLIPS (*Phil. Mag. J.* 2, 75), dass schweflige Säure dem schwefelsauren Eisenoxyd eine dunkelrothe Färbung ertheile, die nach einigen Stunden verschwinde, ohne dass das Oxydsalz reducirt sei, ist aus der Gegenwart von Salpetersäure zu erklären, da er Eisenvitriol anwandte, durch Kochen mit Salpetersäure oxydirt. — Auch salzsaures Zinnoxidul reducirt die Oxydsalze zu Oxydulsalzen. Dessgl. Niederschwefelsäure, PERSOZ. — Auch die sehr verdünnte Lösung des Anderthalbchloreisens bläut die weingeistige Lösung des Guajakharzes. UNVERDORBEN. — Hydrothion verwandelt die Oxydsalze, welche eine stärkere Säure halten, unter Fällung von Schwefel in Oxydulsalze. Bei salzsaurem Eisenoxyd (nicht bei saurem essigsauren) entsteht zugleich, selbst in der Kälte, ein wenig Schwefelsäure. H. ROSE (*Pogg.* 47, 161). Ist das Oxyd in einer schwächeren Säure gelöst, so schlägt Hydrothion daraus schwarzes gewässertes:

**Anderthalbschwefeleisen nieder.** z. B. aus der Lösung des Eisenoxyds in Pflanzensäuren, wie Essigsäure, wenn die Säure nicht verwaltet; oder aus der mit essigsaurem Natron versetzten Lösung des Eisenoxyds in einer Mineralsäure; immer bleibt jedoch ein Theil des Eisens als Oxydul gelöst. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 16, 118). Hydrothionalkalien fällen alles Eisen, und zwar, wenn das Eisensalz in das überschüssige Hydrothionalkali gegossen wird, als schwarzes gewässertes Anderthalbschwefeleisen; wenn man umgekehrt verfährt, als schwarzes Gemenge von gewässertem Einfachschwefeleisen und Schwefel. Das gefällte Anderthalbschwefeleisen löst sich nicht in überschüssigem Hydrothionalkali; nur bei sehr verdünnten Lösungen bleibt es anfangs mit grüner Farbe gelöst, H. ROSK, und setzt sich beim Stehen an der Luft oder bei Zusatz von hydrothionigem Ammoniak ab. WACKENRODER. Es färbt sich an der Luft rostbraun, und löst sich leicht in Mineralsäuren, nicht in Essigsäure WACKENRODER. — Eine wässrige Lösung, welche auf 1 Th. Eisen höchstens 100000 Th. Wasser hält, wird durch Hydrothionammoniak noch schwarz gefällt; bei 200000 Th. Wasser entsteht ein dunkelgrünes, bei 400000 Th. Wasser ein graugrünes Gemisch, und bei 800000 Wasser färbt es sich erst in einigen Minuten graugrün. Ähnlich verhält sich Zweifach-Hydrothion-Kali. ROTZ (*Repert.* 47, 368). — Unterschwelligsaures Natron gibt mit Eisenoxydsalzen eine schwarzrothe Färbung, welche nach einigen Stunden verschwindet, unter Reduction des Oxydsalzes in Oxydulsalz. LENZ (*Ann. Pharm.* 40, 101). Die rothe Färbung erfolgt auch bei aller Abwesenheit der Salpetersäure, und verschwindet in einigen Augenblicken. GM. — Gewässertes Schwefelmangan, -Kobalt oder -Nickel fällen aus salzsaurem Eisenoxyd Anderthalbschwefeleisen. ANTHON.

Alle ätzende Alkalien, in hinreichender Menge zu Eisenoxydsalzen gefügt, fällen gelbbraune Flocken von Eisenoxydhydrat, welches nach BERZELIUS etwas Alkali mit sich reißt, und sich im Ueberschuss des Alkali's nicht löst. — Kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron, auch 3fach-kohlensaures, gibt denselben Niederschlag, doch heller braun (sich beim Kochen dunkler färbend), und etwas Kohlensäure haltend, und bei gröfserer Concentration des Gemisches in einem Ueberschuss des kohlensauren Alkali's mit rothbrauner Farbe löslich. Beim Durchleiten von Chlor löst sich der Niederschlag nicht wieder auf. WACKENRODER. — Auch kohlensaurer Baryt und Kalk, kohlensaure Bittererde, kohlensaures Manganoxxydul, Zinkoxyd oder Kupferoxyd schlägt schon in der Kälte das Eisenoxyd völlig nieder; alles etwa vorhandene Eisenoxydul bleibt in der Lösung, wofern man sie nicht bis zum Sieden erhitzt. FUCHS (*Schw.* 68, 184), v. KOBELL (*J. pr. Chem.* 1, 81). Eben so verhält sich kohlensaurer Strontian. DEMARÇAY (*Ann. Pharm.* 11, 240). — Phosphorsaures Natron fällt (bis zu 1500facher Verdünnung, PFAFF) weisses phosphorsaures Eisenoxyd, welches sich mit Ammoniak bräunt, und bei überschüssigem phosphorsauren Natron sich in Ammoniak mit rothbrauner Farbe löst. — Arsensaures Natron fällt (bis zu 200000facher Verdünnung, PFAFF) weisses arsensaures Eisenoxyd. — Die mit essigsaurem Natron oder ameisensaurem Kali versetzte Lösung des salzsauren Eisenoxyds setzt beim Kochen alles Eisen in Gestalt eines



Niederschlags ab, welcher sich beim Erkalten der Flüssigkeit oder beim Auswaschen mit kaltem Wasser wieder löst. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 17, 51). — Bernstein- und benzoe-saure Alkalien fällen die Eisenoxydsalze, wenn keine Säure vorwaltet, hell röthlichbraun (bis zu 5000facher Verdünnung, PFAFF). — Galläpfeltinctur färbt, und fällt dann die Eisenoxydsalze blauschwarz. Bis zu 120000facher Verdünnung des Aenderthalbchloreisens, PFAFF; bei 1 Th. Eisen in 200000 Th. Lösung erfolgt noch schwarzblaue, in 400000 Th. Lösung grünblaue Färbung; und letztere erscheint bei 800000 Wasser noch in einigen Minuten. ROTH. Die Gränze der Reaction liegt bei 1 Th. Eisenoxyd (als schwefelsaures angewandt) in 300000 Th. Lösung. HARTIG (*J. pr. Chem.* 22, 51). Die Fällung tritt nicht ein, wenn das Eisensalz eine stärkere Säure im Ueberschuss enthält, in welchem Falle Zusatz von essigsaurem Kali dienlich ist; der blauschwarze Niederschlag löst sich in Salzsäure, und färbt sich mit wenig Ammoniak dunkel-purpurroth. — Mekonsäure und mekonsaure Alkalien färben die Eisenoxydsalze lebhaft roth. — Indigsäure Alkalien färben sie lebhaft roth. PFAFF. Auch die freie Indigsäure. GM. — Schwefelblausäure und schwefelblausaure Salze ertheilen den concentrirten Eisenoxydsalzen eine blutrothe, den sehr verdünnten eine rothgelbe Farbe. Die Färbung zeigt sich bis zur 20000fachen Verdünnung des Aenderthalbchloreisens. PFAFF. 1 Th. Eisen, als Aenderthalbchloreisen in Wasser gelöst, färbt sich bei 25000 Th. Wasser roth, bei 200000 Th. orange, bei 800000 Th. sehr blassorange und bei 1600000 Th. kaum merklich gelb; also ist die Schwefelblausäure das empfindlichste Reagens für Eisenoxydsalze. ROTH. Die Färbung verschwindet nur bei einem sehr grossen Ueberschuss von Salzsäure. — Einfach-Cyaneisenkalium fällt aus den Eisenoxydsalzen Berlinerblau. Bis zu 100000facher Verdünnung, PFAFF; bis 1 Th. Eisenoxyd (als schwefelsaures) in 420000 Wasser gelöst ist, HARTIG (*J. pr. Chem.* 22, 51). Der Niederschlag löst sich nicht in Salzsäure. — Klee-säure färbt die Eisenoxydsalze gelblich, ohne Fällung. — Alle nicht in Wasser lösliche Eisenoxydsalze lösen sich in Salzsäure, oder werden dadurch zersetzt. In Salmiaklösung sind sie nicht löslich. BRETT.

### E. Eisensäure. $\text{FeO}^3$ ?

Nur in Verbindung mit einigen Basen, wie Kali, Natron und Baryt bekannt, mit welchen sie rothe Salze bildet; s. diese Salze, besonders das eisensaure Kali.

### Eisen und Wasserstoff.

**Eisenhaltendes Wasserstoffgas?** — Wasserstoffgas, durch Auflösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure bereitet, enthält etwas Eisen, und setzt nach einiger Zeit an die Wandungen der Gefäße ein braunes Pulver ab. (Thomson *Syst. d. Chem. übers. v. Wolff.* 1805; 1, 186). — Leitet man das sich beim Auflösen von Eisen-Drath, -Feile oder -Nägeln in verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure entwickelnde Gas durch 4 mit Kalilauge gefüllte Flaschen und durch eine mit Amianth gefüllte Röhre, um alles mit fortgerissene Eisensalz zurückzuhalten, so hält das Gas doch noch Eisen und etwas Phosphor, wiewohl es, durch Reagentien geleitet, durch welche Eisensalze entdeckt werden, keine Reaction gibt. Es ist als Wasserstoffgas zu betrachten, welchem kleine Mengen von Eisenwasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas beigemischt sind. — Es riecht metallisch, knoblauchartig. — Beim Ausströmen aus einer Spitze entzündet, verbrennt es mit einer im Umfange gelben, im

Innern grünen Flamme; dabei setzt es an eine davorgehaltene Porcellanschale rostbraune, oft irisirende Flecken ab, und zwar das mit Salzsäure erhaltene Gas mehr, als das mit Schwefelsäure erhaltene. Die Flecken verschwinden sogleich in Chlorgas, und lösen sich in Salpetersäure zu einem Eisenoxydsalze. Concentrirte Salpetersäure, durch welche man das Gas einige Stunden geleitet hat, hält kleine Mengen von Eisenoxyd und Phosphorsäure. Wässriges Chlor, Brom oder Iod zersetzen das Gas und nehmen wenig Eisen auf. Aus wässrigen Quecksilberoxydul-, Silberoxyd- und Goldoxyd-Salzen fällt das Gas die Metalle. Durch Sublimatlösung geleitet, gibt das Gas einen weissen oder gelbweissen Niederschlag, und verbrennt hierauf mit blasser gelblicher Flamme, ohne auf Porcellan Flecken abzusetzen. — Das aus englischem Stahlrath erhaltene Gas ist etwas verschieden. Es riecht mehr brenzlich, als metallisch, und gar nicht knochlauchartig [wohl, weil es keinen Phosphor hält]. Es verbrennt mit gelber Flamme, ohne grüne Beimischung; es gibt auf Porcellan weniger Flecken, und diese haben mehr das metallische Ansehen von Eisen. Der wohl von einer Kohlenwasserstoffverbindung herrührende brenzliche Geruch wird durch Waschen des Gases mit einer Lösung von Sublimat oder salpetersaurem Silberoxyd nicht zerstört. DUPASQUIER (*Compt. rend.* 14, 511; auch *N. J. Pharm.* 1, 391; auch *J. pr. Chem.* 26, 164).

## Eisen und Kohlenstoff.

**A. Kohlenstoffeisen.** — Das Eisen nimmt Kohlenstoff auf: 1. Bei der Reduction eines Eisenerzes durch überschüssige Kohle in einer zur Schmelzung hinreichenden Hitze. Gusseisen, Eisenproben. — 2. Beim Schmelzen von Eisen in Berührung mit Kohle oder Diamant. Ein kleiner, gut verschlossener Tiegel von Eisen, einen Diamant haltend, und in 2 gut verschlossenen irdenen Tiegeln befindlich, schmolz im Gebläsefeuer mit dem Diamant zu Stahl zusammen. MORVEAU u. CLOUET (*Scher. J.* 4, 170; auch *Güb.* 2, 65); MACKENZIE (*Scher. J.* 5, 366). Eben so verhält sich Kohle oder Graphit gegen Eisen. — 3. Eisen, mit kohlenstoffhaltigen Körpern langsam und nur bis zur Erweichung geglüht, nimmt Kohlenstoff auf, welcher, allmählig von außen nach innen fortschreitend, das Eisen zuerst in Stahl, dann in eine dem Gusseisen ähnliche Verbindung umwandelt. *Cämentation des Eisens.* Bei zu kurzem Glühen bleibt ein Kern von weicherem Eisen. — So nimmt das Eisen Kohlenstoff auf bei der Umgebung mit Pflanzen- oder Thier-Kohle, mit Steinkohlengas und selbst mit Gusseisen. Eisen, mit Drehspänen von Gusseisen umgeben, verwandelt sich bei schwächerer Glühhitze in Stahl, als wenn es mit Kohlenpulver umgeben ist; Graphit bildet unter denselben Umständen keinen Stahl. GAULTIER (*J. Pharm.* 12, 18). Ein Eisendrath, in geschmolzenes Gusseisen gesenkt, welches nach seinem Erstarren 4 Stunden lang glühend erhalten wird, zeigt sich in Stahl verwandelt. DRECHN.

Die äußerste Schicht des Eisens nimmt den Kohlenstoff, welcher sie berührt, auf, und theilt ihn der nächsten Schicht mit u. s. w., bis der Kohlenstoff durch die ganze Masse verbreitet ist. Eben so geht kohlenstoffreiches Eisen beim Glühen an der Luft, z. B. beim Frischen, in Stabeisen über, wiewohl nicht alle Theile mit der Luft in Berührung kommen; aber der Kohlenstoff bewegt sich hier nach dem Gleichgewichtsprincip von innen nach außen. BUNZELIUS (*Jahresber.* 18, 160). — Die Eisenatome, die sich an der Oberfläche des Eisens mit Kohlenstoff verbunden haben, machen eine halbe Umdrehung, theilen ihren Kohlenstoff den nach innen liegenden Eisenatomen mit, nehmen an der Oberfläche wieder frischen Kohlenstoff auf u. s. f., bis sich beide Stoffe durchdrun-



gen haben; in der Glühhitze ist das Eisen hinlänglich erweicht, um diese Umkehrungen der Atome zuzulassen. BÉCQUEREL. Auch DEGEN hält die Annahme einer solchen galvanischen Bewegung für zulässig. — LEPLAY u. LAURENT nahmen an, das Eisen werde durch das beim Glühen der Kohle erzeugte Kohlenoxydgas gekohlt, welches in das erweichte Eisen einzudringen vermöge, und sich durch Abgeben von Kohlenstoff an dasselbe in kohlen-saures Gas verwandle. Sie fanden allerdings, dass beim Weißglühen von Kohle und Eisendrath, die sich in 2 getrennten Porcellanschiffchen in einer Porcellanröhre befanden, das Eisen in Stahl von 0,7 Proc. Kohlenstoffgehalt verwandelt wurde, doch geben sie selbst zu, dass dieser auch von aus der Kohle entwickeltem Kohlenwasserstoffgas herrühren konnte, um so mehr, als keine Kohlung des Eisens erfolgte, wenn die Holzkohle vor dem Versuche heftig geglüht worden war, oder wenn man reines Kohlenoxydgas über glühendes Eisen leitete. — Später zog LAURENT die Ansicht vor, der Kohlenstoff verdampfe schon in der Cämentationshitze, und durchdringe das Eisen in Gestalt von Dampf; ausserdem könne aber auch das sich aus frischer Holzkohle entwickelnde Kohlenwasserstoffgas und das sich aus thierischer Kohle zugleich entwickelnde Cyangas zur Kohlung beitragen (*Ann. Chim. Phys.* 65, 403 u. 417; auch *J. pr. Chem.* 13, 284 u. 295). Jedoch die von LAURENT zu Gunsten dieser Ansicht angeführten Beobachtungen beweisen noch nicht die Verdampfung des Kohlenstoffs bei so schwacher Glühhitze; wenn aber auch Kohlenstoffdampf entstände, so würde sich der Kohlenstoff daraus doch nur auf die Oberfläche des Eisens absetzen, und könnte nicht als Gas in das Eisen dringen; denn gegen LAURENT'S Annahme, das durch Glühen erweichte Eisen sei durchgängig für Gase, spricht die Erfahrung, dass bei der Cämentation des Eisens in seinem Innern Blasen entstehen, welche von dem Kohlenoxydgas herrühren, welches da, wo der in das Eisen dringende Kohlenstoff Hammerschlag vorfindet, gebildet wird, und nicht durch die etwaigen Poren des Eisens zu entweichen vermag. DEGEN (*Ann. Pharm.* 29, 261).

Der Kohlenstoff scheint nach KARSTEN'S Beobachtungen im Eisen auf 3erlei Weise vorkommen zu können, nämlich 1) an sämtliches Eisen gebunden (das in der Schmelzhitze völlig mit Kohlenstoff gesättigte Eisen scheint  $\text{Fe}^4\text{C}$  zu sein); 2) mit einem kleinen Theil desselben verbunden zu Dreifachkohlenstoff-eisen,  $\text{FeC}^3$ , welche Verbindung in der übrigen Eisenmasse fein vertheilt ist; 3) für sich in Graphitblättchen, als eisenfreier Kohlenstoff aus der in der Schmelzhitze mit Kohlenstoff gesättigten Eisenmasse bei langsamem Erkalten ausgeschieden. — Je rascher das mit Kohlenstoff verbundene Eisen nach dem Schmelzen oder Glühen abgekühlt wird, desto mehr Kohlenstoff bleibt mit sämtlichem Eisen verbunden; je langsamer, desto mehr  $\text{FeC}^3$  entsteht, und wenn das Eisen durch Schmelzen mit Kohlenstoff mehr gesättigt war, wie beim Gusseisen, desto mehr Kohlenstoff scheidet sich vollständig in Graphitblättchen aus. Die Eigenschaften, besonders die Härte, des gekohnten Eisens hängen daher nicht blofs von der Menge des Kohlenstoffs ab, sondern vorzüglich auch von dem Zustand, in welchem er darin vorkommt; je mehr Kohlenstoff an sämtliches Eisen gebunden ist, desto härter ist die Verbindung, und desto mehr widersteht sie dem Rosten und dem Angriff durch Säuren.

Diese 3 verschiedenen Zustände des Kohlenstoffs erkennt man bei der Auflösung des gekohnten Eisens in Säuren:

1. Mit der ganzen Eisenmasse verbundener Kohlenstoff. Beim Anfüsen, besonders von rasch abgekühltem Stahl und weißem Roheisen entwickelt sich ein kohlenstoffhaltiges übelriechendes Wasserstoffgas, es entsteht ein flüchtiges Oel, und eine braune moderartige Substanz. Das Wasserstoffgas verdankt seinen Kohlenstoffgehalt und Geruch besonders dem flüchtigen Oele, von welchem jedoch ein Theil beim Moder zurückbleibt und erst bei längerem Kochen mit der Säure völlig entweicht. [Ob das Wasserstoffgas ausserdem noch Kohlenstoff in einer andern Verbindung enthält, z. B. als Sumpfluft, wie man annimmt, ist meines Wissens noch durch keinen bestimmten Versuch erwiesen; im Gegentheil verzehrt nach Proust (N. Geht. 8, 395) 1 Maafs des aus Gusseisen erhaltenen Gases, wiewohl es schwerer als Luft ist, beim Verpuffen mit 2 M. Sauerstoffgas blofs  $\frac{1}{2}$  M., ohne Kohlensäure zu erzeugen, wohl weil der Geldampf der Verbrennung entgeht.] Der Moder stellt eine schwarzbraune poröse Masse dar, nach dem Waschen und Trocknen in Kalilauge mit schwarzbrauner Farbe löslich, und beim Erhitzen mit Torfgernch verbrennend, ohne Eisenoxyd zu lassen. Die Bildung des Oels scheint darauf zu beruhen, dass, während sich das Eisen mit dem Sauerstoff des Wassers verbindet, sich dessen Wasserstoff im *Status nascens* zum Theil mit einem Theil des Kohlenstoffs, der mit der ganzen Eisenmasse verbunden war, zu dem Oele vereinigt. Bei der Bildung des Moders scheint zu einem andern Theile des mit der ganzen Eisenmasse verbunden gewesenen Kohlenstoffs ausser Wasserstoff des Wassers auch etwas Wasser (oder dessen Bestandtheile) zu treten, und ihn dadurch in Moder umzuwandeln. — Lässt man Salpetersäure oder Salpetersalzsäure auf gehärteten Stahl oder auf weisses Roheisen einwirken, so erhält man kein Oel, und statt des schwarzbraunen Moders einen rothbraunen, der sich zum Theil in der salpetersauren Flüssigkeit mit branngelber Farbe löst. Dieser rothbraune Moder ist wohl durch Gehalt an einer Oxydationsstufe des Stickstoffs und vielleicht auch durch grösseren Sauerstoffgehalt vom schwarzbraunen Moder unterschieden.

2.  $\text{FeC}^3$ . Wirken Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure auf langsam erkaltetes Stabeisen (welches immer noch etwas Kohlenstoff hält) oder auf langsam abgekühlten Stahl, oder graues Gusseisen, so bleibt bei nicht zu langer Einwirkung der Säure ausser Moder, der sich durch Kali ausziehen lässt, eine graphitähnliche, aber magnetische Masse ungelöst, welche nach dem Waschen und Trocknen beim Verbrennen 82 bis 94 Proc. Eisenoxyd lässt, also wohl  $\text{FeC}^3$  ist. KARSTEN. [ $\text{FeC}^3 = 27 + 18 = 45$ ; also halten 100 Th. desselben 60 Th. Eisen, und diese geben 86,67 Th. Eisenoxyd.] — BROMELIS bezweifelt das Dasein von  $\text{FeC}^3$  im gekohlten Eisen; allerdings bleibt nach Demselben bei der Auflösung des gekohlten Eisens in Säuren oft ein, sehr verschiedene Mengen von Eisen haltender, Graphit; aber theils, weil die Wirkung der Säure nicht lange genug dauerte, theils weil dem Graphit Phosphoreisen oder Siliciumeisen beigemengt blieb. — Aber warum verwandelt sich dieser Graphit, der nur zufällig Eisen beigemengt enthalten soll, durch längere Einwirkung von Salzsäure nach KARSTEN in schwarzbraunen, durch Salpetersäure in braunrothen Moder?

3. Graphit. Bleibt beim Auflösen des grauen Roheisens in Säuren neben  $\text{FeC}^3$  zurück. — Wegen der Anscheidung

von Moder,  $\text{FeC}^3$ , und Graphit geben Säuren auf Kohlenstoffhaltendem Eisen einen dunkeln Fleck, besonders Salpetersäure.

a. *Stabeisen, Frischeisen, Schmiedeisen.* — Alles im Großen dargestellte Eisen hält etwas, höchstens 0,5 Proc., Kohlenstoff, welcher ihm gröfsere Festigkeit und dadurch gröfsere Brauchbarkeit zu den meisten Zwecken ertheilt. Nur das *verbrannte Stabeisen* ist frei von Kohlenstoff. Das weiche Stabeisen hält weniger, als das harte. Es unterscheidet sich dadurch von dem Kohlenstoff-reicheren Stahl, dass es, nach dem Glühen in Wasser rasch abgekühlt, nicht spröde und nicht bedeutend härter wird.

Das Stabeisen löst sich in sehr verdünnter Salz- oder Schwefelsäure sehr langsam und lässt schwarzes, magnetisches, graphitähnliches  $\text{FeC}^3$ , welches durch Salpetersäure in braunen Moder verwandelt wird, und noch vor dem Glühen, ohne einen Rückstand zu lassen, verbrennend. — Concentrirte Schwefelsäure löst Spuren leicht entzündlicher Kohle. — Concentrirte Salzsäure löst das Stabeisen ohne allen Rückstand. [Entwickelt sich hierbei aller Kohlenstoff als Oel?] — Kalte sehr verdünnte Salpetersäure gibt rothbraunen Moder, welcher sich beim Erwärmen schnell mit brauner Farbe löst. KARSTEN.

*Analysen des Stabeisens.* Nach GAY-LUSSAC und WILSON (N. Quart. J. of Sc. 7, 203; auch Jahresber. 11, 128). — a. Bestes Stabeisen aus Schweden. — b. Dessgl. — c. Stabeisen von Creusot. — d. Aus der Champagne. — e. Von Berry. — f. Kaltbrüchiges von der Mosel. In 100 Theilen

	a	b	c	d	e	f
C	0,293	0,240	0,159	0,193	0,162	0,144
P	0,077	Spur	0,412	0,210	0,177	0,510
Si	Spur	0,025	Spur	0,015	Spur	0,070
Mn	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur

*Kohlenstoffgehalt des Stabeisens.* a. Weiches. — b. Hartes. — c, d, e. 3 verschiedene Arten, aus weißem Roheisen nach schwäbischer Weise gefrischt. — f, g, h. 3 verschiedene Arten, aus verschiedenem Roheisen nach mädgersunger Weise gefrischt. Eisen c bis h aus dem Bernburg'schen. In 100 Theilen.

	KARSTEN.		B R O M E I S.					
	a	b	c	d	e	f	g	h
Gebundener C			0,238	0,354	0,38	0,104	0,227	0,66
Freier C			0,080	Spur	0,02	0,220	0,260	Spur
Zusammen	0,8	0,5	0,318	0,354	0,40	0,324	0,487	0,66

BROMEIS (Ann. Pharm. 43, 341) bestimmte den gesammten Kohlenstoffgehalt durch Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd oder chloresauem Kali; den freien, mechanisch beigemengten Kohlenstoff oder Graphit fand er durch Auflösen des Stabeisens in Salzsäure, und Bestimmung der im unlöslichen Rückstand enthaltenen Kohlenstoffmenge. [Sollte sich aus dem so kohlenstoffarmen Stabeisen wirklich Graphit erhalten lassen, oder bestand der unlösliche Rückstand nicht vielmehr aus KARSTEN'S  $\text{FeC}^3$ ?]

b. *Stahl.* — *Darstellung.* 1. *Frischstahl, Rohstahl, natürlicher Stahl.* Roheisen, welches ausser Kohlenstoff und Mangan wenig Beimischungen enthält, das Rohstahleisen, wird beim *Rohstahlfrischen* unter Kohlen dem Gebläse ausgesetzt, wie beim Eisenfrischen, jedoch lässt man eine minder vollständige Oxydation eintreten, so dass zwar die fremd-

artigen Metalle grösstentheils oxydirt und als Schlacke abgeschieden werden, jedoch ein Theil des Kohlenstoffs unverbrannt beim Eisen zurückbleibt. So wie die Masse, der *Schrei*, einigermassen schweisfbar ist, wird sie unter immer kleineren Hämmern zu platten Stangen verarbeitet. Um eine gleichförmigere Vertheilung des Kohlenstoffs zu bewirken, schweisst man die nach dem Zerschlagen zu Bündeln vereinigten Platten zusammen und streckt sie zu Stangen. *Gerbstahl*. — 2. *Brennstahl*, *Cämentstahl*. Sehr reines Stabeisen wird in dünnen Stangen in mit Kohlenpulver gefüllten, verschlossenen Kasten, Krügen oder Tiegeln 5 bis 8 Tage lang rothgeglüht. Der Kohlenstoff dringt allmählig ein; wo er Hammerschlag vorfindet, treibt er durch Bildung von Kohlenoxydgas das Eisen in Blasen auf, *Blasenstahl*. Cämentirt man das Eisen zu lange, so schmilzt es zu Gusseisen zusammen. BUTTERY. — Oder man leitet über die in einer, mit Thon gefütterten, Gusseisenröhre glühenden Eisenstangen Steinkohlengas, aus welchem sie ebenfalls den Kohlenstoff aufnehmen. Hat sich genug Kohle auf das Eisen abgesetzt, so glüht man noch einige Zeit, ohne Steinkohlengas hinzutreten zu lassen, damit sich der Kohlenstoff gleichförmig verbreite; bei zu langer Einwirkung des Gases schmilzt der Stahl zu Gusseisen zusammen. MACKINTOSH (*J. pr. Chem.* 2, 333). — 3. *Gussstahl*. Man schmelzt Brennstahl unter einer Decke von Glaspulver zusammen, theils ohne Kohle. BUTTERY (*Schw.* 85, 389), theils unter Zusatz von 1 bis 2 Proc. Kohle. Wahrscheinlich wird hierbei aus dem Tiegel etwas Aluminium und Silicium aufgenommen. — 4. Eisen, mit 2 Proc. Kienrufs bei heftiger Hitze geschmolzen, liefert guten Stahl. BRÉANT (*Ann. Chim. Phys.* 24, 388; auch *Schw.* 40, 295). — 5. Der sich durch ungemeine Härte und, nach dem Einwirken der Säuren, durch damascirte Oberfläche auszeichnende *indische Stahl*, *Wooz*, enthält nach FARADAY u. STODART (*Gibb.* 68, 169) sehr wenig Aluminium und bisweilen auch Silicium, und lässt sich nachahmen, wenn man das Kohlenstoffeisen d mit Alaunerde schmelzt, und 1 Theil des so erhaltenen Kohlenstoff-Eisen-Alumiums mit 8 bis 17 Theilen Cämentirstahl zusammenschmelzt.

*Eigenschaften.* Etwas weisser, als Eisen. Ist der glühend gewesene oder geschmolzene Stahl langsam erkaltet, so ist er weich, doch etwas härter, als Eisen, von körnig zackigem, schwach glänzenden Bruche. Die Festigkeit des langsam abgekühlten Stahls verhält sich zu der des Stabeisens ungefähr = 13:10. Seine körnige Textur wird nicht, wie beim Eisen, durch Walzen und Schmieden in die faserige übergeführt. KARSTEN. — Der Bruch des ungehärteten Gussstahls ist feinkörnig; des noch einmal für sich umgeschmolzenen, nicht gehärteten ist noch feinkörniger und weisser. ELANUS. — Hat man dagegen den glühenden oder geschmolzenen Stahl rasch, z. B. durch Wasser, abgekühlt, *gehärtet*, so ist er bei weitem härter, elastischer und spröder, als Eisen, um so mehr, je mehr er Kohlenstoff enthält. Sein Bruch ist glänzender, lichter, muschlig und glatt, doch für das bewaffnete Auge feinkörnig. Seiner grossen Härte ungeachtet, durchschneidet ihn eine rasch umgedrehte Eisenscheibe, weil sich diese weniger stark erhitzt. Wird der Stahl nach zu starkem Glühen gehärtet,

so zeigt er ein grobkörniges Gefüge und nur geringe Härte und Festigkeit. KARSTEN. Der Bruch des gehärteten Gussstahls ist sehr feinkörnig; der des noch einmal für sich umgeschmolzenen und gehärteten ist völlig dicht und gleichförmig. ELSNER (J. pr. Chem. 20, 110). Gehärteter Gussstahl ist härter und politurfähiger als anderer. — Der gehärtete Stahl geht, wenn man ihn glüht und langsam erkalten lässt, wieder in ungehärteten über. So lässt sich ihm, so oft man will, durch rascheres und langsames Abkühlen nach dem Glühen Härte und Weichheit ertheilen. Wenn man den gehärteten Stahl einer nicht bis zum Glühen gehenden Temperatur aussetzt, so verliert er um so mehr von seiner Härte und Sprödigkeit, und nähert sich um so mehr dem nicht gehärteten Stahl, je höher diese Temperatur. *Anlassen des Stahls.* — Nach KARSTEN's Ansicht ist die Härte des rasch abgekühlten Stahls davon abzuleiten, dass der Kohlenstoff mit sämmtlichem Eisen verbunden bleibt; bei langsamem Erkalten bildet der meiste Kohlenstoff mit einem Theil des Eisens  $\text{FeC}_3$ , welches mit einem kohlenstoffarmen und daher weichen Eisen innig gemengt bleibt; nur sehr kohlenstoffreicher Stahl scheidet bei langsamem Erkalten vielleicht einen Theil des Kohlenstoffs als Graphit aus. — Spec. Gewicht des gewöhnlichen Stahls 7,795, des gehärteten Gussstahls 7,6578, des nicht gehärteten 7,9288, des noch einmal für sich umgeschmolzenen Gussstahls im gehärteten Zustande 7,7647, im ungehärteten 8,0923, ELSNER, des Wooz 7,665, FARADAY u. STODART. — Härterer Gussstahl schmilzt bei  $2402^\circ \text{C.}$ , weicherer bei  $2531^\circ$ . DEGEN. — Die Hitze, bei welcher der Stahl geschweisst werden kann, liegt niedriger, als die Schweißhitze des Stabeisens; auch der Schmelzpunct des Stahls liegt viel niedriger, als der des Stab-, aber höher, als der des Guss-Eisens; um so niedriger, je größer der Kohlenstoffgehalt. Mancher Stahl lässt sich gar nicht schweißen, weil seine Schmelzhitze zu nahe über seiner Schweißhitze liegt. KARSTEN. Der Gussstahl lässt sich nicht mit Eisen zusammenschweißen; bei der hierzu nöthigen Hitze zerfällt er unter dem Hammer wie Sand; dennoch ist er keineswegs leichter schmelzbar, als Brennstuhl. BUTTERY. — Der Stahl nimmt den Magnetismus schwieriger an, als das Eisen, hält ihn aber viel fester.

*Kohlenstoffgehalt des Stahls*, in Procenten: Rohstahl 1,25 bis 2,3, KARSTEN; — weicher, dem Stabeisen sich nähernder Brennstuhl wenigstens 0,9, KARSTEN; — härterer Brennstuhl 1,3 bis 1,75, KARSTEN; — weißer Brennstuhl von Elberfeld 0,496 (0,416 gebunden, 0,080 als Graphit; vgl. III, 194, unten), BROMER; — englischer Brennstuhl 1,87 (und 0,1 Silicium), BERTHIER; — Gussstahl 1,65 (und 0,1 Silicium), BERTHIER; — weicher engl. Gussstahl 0,833; — gewöhnlicher 1,0; — härterer 1,11; — härtester 1,67, MUSHET; — bester Gussstahl von Shetfield 1,70 (0,95 gebunden, 0,22 frei [in diesen Zahlen ist ein Fehler]), BROMER; — rheinländischer Gussstahl 1,267 (1,157 gebunden, 0,110 frei), BROMER; — Gussstahl 2,8 bis 3,0, KARSTEN; — Gussstahl 1,769; — derselbe einmal für sich im verschlossenen Tiegel umgeschmolzen 1,5776, BÖTTGER u. ELSNER; — Hausmann's-Stahl 1,33 (und 0,05 Silicium), BERTHIER; — Wooz 1,5 (und 0,6 Silicium), BERTHIER. — Nach CLOUET hält der Stahl im Mittel 3,1 Proc. Kohlenstoff; nach VAUQUELIN 0,71; auch fand er im französischen Stahl etwas Silicium und Phosphor. GAY-LUSSAC u. WILSON (N. Quart. J. of Sc. 7, 204) fanden im besten engl. Gussstahl, aus schwedischem Eisen bereitet: 0,625 Proc. Kohlenstoff, 0,03 Silicium und eine Spur Mangan; im Gussstahl von Isère 0,651 Proc. Kohlenstoff nebst Spuren von Silicium und Mangan; im besten

französischen Gussstahl 0,654 Proc. Kohlenstoff, 0,04 Silicium und Spuren von Mangan, und im französischen Gussstahl, zweite Sorte, 0,936 Proc. Kohlenstoff, 0,08 Silicium und Spuren Mangan.

Je weniger Kohlenstoff der Stahl hält, desto mehr nähert er sich dem harten Stabeisen; je mehr er enthält, desto mehr wird er dem Roheisen ähnlich, und zwar im gehärteten Zustande dem weissen, im ungehärteten dem grauen Roheisen. KARSTEN.

In ächtem Wootz fand FARADAY 0,1304 Proc. Alaunerde (= 0,0695 Proc. Aluminium) und 0,0652 Kieselerde (= 0,0316 Silicium); in einem andern indischen Stahl, der bei der Behandlung mit Säuren ein ganz anderes Ansehen annahm, als der ächte Wootz, fand er nur 0,084 Proc. Alaunerde (= 0,013 Proc. Aluminium) und keine Kieselerde.

Der Stahl rostet weniger leicht, als das Stabeisen, leichter, als das Roheisen; bis zu  $215^{\circ}$  an der Luft erhitzt, wird er strohgelb, dann dunkelgelb, dann purpurfarben; bei  $282^{\circ}$  nimmt er eine violette, dann dunkelblaue, dann hellblaue Farbe an. Da diese verschiedenen Farben bestimmten Temperaturen entsprechen, so zeigen sie beim Anlassen des gehärteten Stahls den Grad seiner Erweichung an. Grabstichel werden nur hellgelb angelassen, Messer dunkelgelb oder roth, Sägen violett, Uhrfedern blau u. s. w. — Der Stahl läuft bei niedrigerer Temperatur mit Farben an, als das Eisen, und zwar bei um so niedrigerer, je härter und kohlenstoffreicher er ist. Hält daher Eisen oder Stahl kohlenstoffreichere Stellen, so erkennt man diese durch ihr früheres Anlaufen. KARSTEN. — Durch wiederholtes Glühen an der Luft wird er, unter Verbrennung des Kohlenstoffs, in Eisen verwandelt. Der Stahl setzt beim Glühen an der Luft nicht so leicht Glühspan an, wie das Stabeisen; zuerst verwandelt sich seine Oberfläche durch Kohlenstoffverlust in Eisen, welches sich dann oxydirt; der Kern ist daher noch Stahl, hierauf folgt Eisen, hierauf Glühspan; die Umwandlung in Eisen durch wiederholtes Bearbeiten in der Glühhitze erfolgt bei manchem Stahl rascher, als bei anderem. Beim Glühen unter einer guten Decke von Schweißsand (welcher mit dem gebildeten Eisenoxydul einen Ueberzug von geschmolzenem kieselsauren Eisenoxydul erzeugt) bleibt der Stahl unverändert. KARSTEN. — Verdünnte Salpetersäure macht auf Stahl, durch Ausscheidung einer graphitähnlichen Materie, einen schwarzen Flecken. Hierbei erhält der Stahl (4) und (5) eine damascirte Oberfläche; wahrscheinlich, weil er, neben gewöhnlichem Stahl, eine kohlenstoffreichere oder aluminiumhaltige, beim Krstarren krystallisirende und beim weiteren Schmieden mannigfach durch den übrigen Stahl verwebte Verbindung enthält, welche weniger von der Salpetersäure oxydirt wird und also weisser bleibt. — Ganz gehärteter Stahl färbt kalte Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. unter schwacher Stickoxydentwicklung braunroth, unter allmählicher Ablösung schwarzer, metallglänzender, nicht magnetischer Flocken, ohne Rücklassung von Eisenoxyd verbrennbar, in Kalilauge mit schwarzbrauner Farbe löslich, und sich bei längerer Einwirkung der Säure in ein braunrothes Pulver verwandelnd. Beim Erhitzen der Säure zeigen sich dieselben Erscheinungen, nur schneller und unter starker Schaumbildung. KANSEN. — Nicht gehärteter Stahl löst sich in concentrirter Salpetersäure sehr rasch, färbt sie braunroth, durch gelösten Moder, von welchem ein Theil als braunrothes Pulver ungelöst bleibt; vor der Bildung dieses Moders scheiden sich graphitähnliche Blättchen (von  $\text{FeC}^3$ ) ab, welche beim Verbrennen 82 bis 94 Proc. Eisenoxyd lassen (vgl. III, 123). Bei langsam abgekühltem Gussstahl verwandeln sich die glänzenden Blättchen schon im Moment des Abfallens in rothbraunen Moder. — In verdünnter Salpetersäure löst sich der weiche Brennstahl sehr lang-



sam, keine graphitähnliche Blättchen, sondern bloß rothbraunen Moder liefernd, der sich noch unter der Glühhitze entzündet. Der Gussstahl löst sich noch langsamer. KARSTEN. — Verdünnte Schwefel- oder Salz-Säure löst den Stahl unter Entwicklung von übelriechendem ölhaltenden Wasserstoffgas und Abscheidung einer graphitähnlichen Materie [wohl  $\text{FeC}_3$ ], welche sich bei weiterer Einwirkung der Säure in schwarzbraunen Moder verwandelt. — Gehärteter Stahl bedeckt sich in verdünnter Schwefelsäure mit etwas schwarzem, metallischen Pulver; ungehärteter, in derselben Zeit mit Smal soviel grauem, welches zart, zusammenhängend und mit dem Messer zu schneiden ist, und welches Kohlenstoffeisen zu sein scheint, da es sich an der Luft durch Oxydation des Eisens verfärbt. Bei längerem Kochen mit der Säure wird es in das schwarze Pulver [Moder] des gehärteten Stahls verwandelt. Dasselbe verbrennt an der Luft bei 150 bis 200°, gleich Pyrophor, mit viel Rauch, und bei stärkerem Erhitzen, gleich Erdpech, mit glänzender Flamme und lässt Eisenoxyd-Oxydul; auch ist es völlig in kochender Salpetersäure löslich. FARADAY u. STODART (*Gilt.* 72, 256). — Ganz gehärteter Stahl löst sich in verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure sehr langsam, und bedeckt sich in einigen Tagen mit schwarzbraunem Moder, welcher sich durch Salpetersäure in braunrothen umwandeln lässt. Auch erhitzte stärkere Schwefelsäure lässt einen Rückstand von schwarzbraunem Moder; aber kochende concentrirte Salzsäure bewirkt vollständige Lösung. KARSTEN. [Geht hierbei aller Kohlenstoff in Oel oder Kohlenwasserstoffgas über?] — Nicht gehärteter Stahl verhält sich gegen verdünnte Salz- oder Schwefel-Säure wie Stabeisen, nur löst er sich viel langsamer und lässt mehr graphitähnliche Masse ( $\text{FeC}_3$ ). Stärkere Schwefelsäure löst den weichen Stahl ziemlich schnell unter Abscheidung glänzender Blättchen ( $\text{FeC}_3$ ), die sich dann in schwarzbraunen Moder verwandeln. Gießt man die Säure schnell ab, bevor diese Umwandlung bedeutend erfolgt ist, und zieht durch Kalilauge den gebildeten Moder aus, so bleiben magnetische Blättchen, welche unter Wasser ihr metallisches Ansehen behalten, aber an der Luft verlieren, und welche sich durch Säuren in Moder verwandeln. KARSTEN.

Der Stahl lässt sich mit vielen Metallen zusammenschmelzen. Durch viele derselben, welche in sehr kleiner Menge hinzugefügt werden, wird er härter und spröder. Sind es elektronegativerer Metalle und scheiden sie sich beim Erkalten des Stahls wieder zum Theil für sich, in feinen Theilchen aus, so wird er dadurch zum Rosten geneigter. Auch entwickeln alle diese Legirungen, besonders die mit nicht zu viel Platin, in verdünnter Schwefelsäure in gleicher Zeit mehr Wasserstoffgas, als reiner Stahl, ohne Zweifel, weil mit dem ersten Einwirken der Säure elektronegativeres Metall bloßgelegt wird und dann auf galvanische Weise die Auflösung des Eisens befördert. Auf dem reinen Stahl, der sich am langsamsten in Schwefelsäure löst, folgt derjenige, welcher kleine Mengen Chrom hält; hierauf der mit Silber; dann mit Gold; dann mit Nickel; dann mit Rhodium, Iridium oder Osmium; dann mit Palladium; dann mit Platin. Der Platinstahl gibt mit Schwefelsäure in gleicher Zeit 100mal mehr Wasserstoffgas, als der reine Stahl; schon  $\frac{1}{100}$  Platin reicht hierzu hin, aber bei  $\frac{1}{100}$  bis  $\frac{1}{100}$  ist die Wirkung noch stärker. FARADAY u. STODART (*Phil. Transact.* 1829, 253; auch *Gilt.* 72, 255). — An der größeren Härte, die der Stahl durch das Zusammenschmelzen mit diesen Metallen erlangt, haben dieselben weniger Antheil, als das hierbei nöthige Umschmelzen des Stahls an und für sich; wenig-

stens zeigt der Silberstahl keine grössere Härte, als der für sich umgeschmolzene Stahl. s. *Silber*. ELANK (J. pr. Chem. 20, 110). — Kohlenstoffreies Eisen lässt sich zwar durch Phosphor, Schwefel, Arsen u. s. w. härter machen, aber solche Verbindungen lassen sich durch rasches Abkühlen nicht, oder nur sehr wenig härten. KARSTEN.

c. *Gewöhnliches Roheisen, Gusseisen*. — Durch Reduction natürlicher Eisenoxyde mittelst Kohle oder Kooke im Hoheisenofen und andern Eisenöfen gewonnen (III, 173). Eine Verbindung des Eisens mit mehr Kohlenstoff, als der Stahl, welche zugleich noch vorzüglich mit Phosphor, Schwefel, Arsen, Mangan, Molybdän, Vanad, Chrom, Kupfer, Calcium, Magnium, Aluminium und Silicium verunreinigt ist.

Die Eigenschaften sind je nach der Art und dem Verhältnisse der dem Eisen beigemischten Stoffe, so wie nach der verschiedenen schnellen Abkühlung nach dem Schmelzen abweichend. Im Allgemeinen zeigt das Gusseisen ein blättriges oder körniges Gefüge, krystallisirt zuweilen in Oktaedern, und ist spröder, specifisch leichter und leichtflüssiger, als Eisen. Im rothglühenden Zustande ist es so weich, dass man es zersägen kann.

Bei raschem Abkühlen des geschmolzenen Roheisens, es sei weisses oder graues, erhält man weisses, bei langsamem graues Roheisen. Ersteres entspricht dem gehärteten, letzteres dem ungehärteten Stahl, nur dass dieser weniger Kohlenstoff hält. Bei raschem Abkühlen bleibt der Kohlenstoff mit sämmtlichem Eisen verbunden, bei langsamem hat er Zeit, sich grösstentheils aus der Verbindung mit sämmtlichem Eisen abzuschcheiden, theils als Graphit, theils als  $\text{FeC}^2$ . KARSTEN. Der Graphit bleibt theils in Schuppen durch das Eisen vertheilt, theils krystallisirt er heraus. Je reicher das weisse Gusseisen an Kohlenstoff, bei desto stärkerer Hitze muss es geschmolzen und desto langsamer muss es nach dem Schmelzen abgekühlt werden, wenn es grau werden soll. Umgekehrt verwandelt sich graues Gusseisen am leichtesten in weisses, wenn es bloß bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt wird [weil dann die Abkühlung durch die ganze Masse rascher erfolgt]. Bei Gusswaaren sind die Theile des Eisens, welche mit der Form in Berührung waren, weisse, um so lichter, je feuchter die Formmasse und je dünner das Gussstück; das weisse Eisen verläuft sich dann unmerklich in das graue. Lässt man geschmolzenes kohlenstoffreiches Gusseisen in eine sehr weite offene Form laufen, und wirft es in Wasser, sobald es aussen erstarrt ist, so wird der noch flüssig gebliebene Kern durch das rasche Abkühlen zu weissem Eisen. KARSTEN.

Wiewohl mit KASTEN angenommen werden muss, dass die verschiedenen rasche Abkühlung die wichtigste Ursache ist, warum bald weisses bald graues Gusseisen erhalten wird, so möchte sie wohl nicht, wie Derselbe annimmt, die einzige sein; die verschiedene Menge der übrigen Beimischungen scheint ebenfalls einen Einfluss auszuüben. Warum kommt oft in demselben Eisenstück weisses und graues Roheisen gemengt vor, mit scharfer Abgränzung? s. u. Warum ist das schwarzgraue Gusseisen so schwer in weisses zu verwandeln? Warum liefert ein Ofen, je nach seinem Gange, bei derselben Art der Abkühlung bald weisseres, bald graueres Eisen? Warum erstarrt geschmolzenes graues Roheisen nach dem Zufügen von Schwefel zu weissem Spiegeleisen, s. u.; und wenn sich das Spiegeleisen bloß durch grössten Kohlenstoffgehalt unter-

scheidet, warum ist es nicht beim Schmelzen von reinem Eisen mit überschüssiger Kohle erhalten worden? GM.

**Arten des Roheisens, vorzüglich nach KARSTEN:**

**A. Weisses Roheisen.** — Zinnweiss bis grauweiss; sehr spröde, auch bei Temperaturwechsel leicht springend; äusserst hart, zum Theil noch härter, als gehärteter Stahl, so dass es der härtesten Feile widersteht; Glas stark ritzend. Bruch theils blättrig, theils blättrig strahlig, theils feinsplättrig, theils dicht und muschlig. Mit dem Uebergange vom blättrigen Bruche zum muschligen geht die weisse Farbe mehr in die graue über. Spec. Gew. im Durchschnitt 7,5. Dehnt sich beim Erwärmen weniger aus, als das graue Roheisen. Lässt sich nicht schweißen, weil es schon bei den niedrigsten Graden der Schweisshitze teigartig wird. Schmilzt leichter als das graue Roheisen. Beim Erhitzen bis zum Schmelzen geht es nicht so plötzlich in den geschmolzenen Zustand über, wie das graue Roheisen, sondern vorher in einen weichen, teigartigen Zustand. — In ihm ist der Kohlenstoff mit sämmtlichem Eisen verbunden. Abhaltendes Glühen bei abgehaltener Luft verändert nicht das Spiegeleisen, macht aber kohlenstoffärmeres weisses Eisen grau und weniger hart und spröde KARSTEN.

**a. Spiegeleisen, Spiegelfloss, Rohstahleisen, Rohstahlfloss, Hartfloss.** Das härteste Eisen widersteht der härtesten Feile, zeigt großblättrigen Bruch mit silberweissen spiegelnden Bruchflächen. Schmilzt von allen Roheisenarten am leichtesten. Vorzüglich kohlenstoffreich.

**b. Weissgraues Roheisen.**

**c. Bläuliches Roheisen, blumige Flossen.** Bläulich; von strahligem, stark glänzenden Bruche.

**d. Grauweißes Eisen** mit einem Bruche ohne bestimmtes Gefüge.

**e. Luckiges (lückiges) Roheisen, luckiger Floss, Weichfloss.** Weniger weiss, ins Bläuliche und Grauliche, von etwas zackigem Bruche und löcherig. Macht den Uebergang zu grauem Roheisen und zu Stahl.

**B. Graues Roheisen.** — Zwischen Lichtgrau und Schwarz. Bald stark glänzend, bald, bei grösserem Reichthum an fremden Metallen, besonders Mälicium, matt. Bruch körnig. Werden die Körner platt und schuppig, so deutet dieses auf unreines Eisen. Zahllose Graphitschuppen zwischen die Körner eingeprenkt. Die, denen des ungehärteten Stahls vergleichbaren, Körner bestehen vorzüglich aus der Verbindung des Kohlenstoffs mit sämmtlichem Eisen, doch kann auch  $\text{FeC}_3$  beigemengt sein. Spec. Gew. 7,1 im Durchschnitt. Mehr oder weniger weich und dehnbar, mehr in der Kälte, als in der Glühhitze. Es würde, wenn kein Graphit beigemengt wäre, sehr geschmeidig sein. Es lässt sich schweißen, doch schwierig, weil Schweiss- und Schmelzhitze nahe liegen. Es schmilzt um so leichter, je mehr Kohlenstoff es enthält, und bei gleichem Kohlenstoffgehalt schmilzt es schwieriger, als weisses. Manches ist so strengflüssig, wie härterer Gusstahl; anderes schmilzt nicht viel später, als das Spiegeleisen. KARSTEN. Ein von DEGEN untersuchtes Roheisen schmolz bei  $1328^\circ \text{C}$ . Sein Uebergang aus dem starren in den flüssigen Zustand erfolgt fast augenblicklich, um so später und plötzlicher, je ärmer an Kohlenstoff es ist. Wird es nach dem Schmelzen sehr langsam abgekühlt, so ist es noch geschmeidiger, als zuvor; bei raschem Abkühlen verwandelt es sich um so vollständiger in weisses Gusseisen, je kohlenstoffreicher es ist. So wird durch Uebergiessen des in Gruben abgelassenen Eisens mit Wasser und Herausnehmen der Scheiben von erstarrtem Eisen das *Weisseisen* bereitet. Nur das bei übergrosem Gange des Hohofens erhaltene schwarzgraue Roheisen ändert sich nur schwer in weisses, jedoch durch Eingiessen desselben in einem feinen Strom in Wasser vollständig. KARSTEN. [Ist aber das schwarzgraue Gusseisen nicht besonders reich an Kohlenstoff?] Bei abgehaltener Luft mit Kohle anhaltend geglüht, ändert es sich nicht. Durch Abkühlen in Wasser nach dem Glühen wird es ge-

härtet. KARSTEN. Nach dem Härten ritzt es Glas und widersteht der englischen Feile. BROMERIS.

a. *Halbirtes Roheisen, geflecktes Roheisen.* Ein Gemenge von weißem und grauem Roheisen. Beim *stark halbirt* zeigen sich im Spiegelfloss oder im blumigen Floss Sternchen und Flecken von grauem Eisen eingemengt; beim *schwach halbirt* zeigen sich weiße Flecken auf grauem Grunde. — Beim *spenglichen* oder *streifigen Eisen* zeigt sich, scharf abgegränzt, graues Eisen oben und unten, und in der Mitte, als besondere Schicht, Spiegelfloss.

b. *Graues, gares Roheisen.* Entsteht beim richtigen Verhältnisse von Kohle, Erz, Fluss und Luft im Hohofen. Die hierbei fallende Schlacke ist völlig geschmolzen, sehr arm an Eisen, frei von Graphitblättchen, bald glasig und grünweiß oder blau, bald krystallisch-körnig und blättrig und grauweiß. — Das *gare Gusseisen* zeigt feinkörniges Gefüge, ist nur mit kleinen Graphitschuppen durchsetzt, hat große Zähigkeit, lässt sich leicht fellen, drehen und bohren und auch etwas hämmern, springt nicht leicht durch Temperaturwechsel und eignet sich am besten zu den meisten Formwaaren.

c. *Schwarzes, überbares Roheisen.* Erzeugt sich bei sehr starker Hitze des Hohofens und zu großem Kohlensatze. Die graue feinkörnige Masse ist mit großen Graphitblättern reichlich durchwachsen und überzogen; hierdurch verliert das Eisen seine Festigkeit.

*Analysen des Roheisens.* — 1. Mit Holzkohle erblasen: a. Von Belabre; — b. von Autray; — c. von Beze; — d. von St. Dizier; — e. aus Schweden; — f. von Tredion; — g. von Lohe. — 2. Mit Kooke erblasen: h. von Firmy; — i. von Janon; — k. von Charleroy; — l. aus England. — m. Fine Metall von Firmy (d. h. das Eisen von Firmy nochmals umgeschmolzen). Alles in Procenten angegeben. BERTHIER (*Ann. d. Min.* 1833; *Ausz. Jahresber.* 14, 127).

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l	m
C	2,95	3,5	3,05	3,6	4,2	3,6	3,50	3,0	4,3	2,3	2,2	1,7 bis 1,00
Si	0,28	0,3	0,07	0,4	0,5	0,5	0,45	4,5	3,5	3,5	2,5	0,5 » 0,15

Das mit Kooke gewonnene Eisen ist also viel reicher an Silicium, als das mit Holzkohle erblasene.

a. Roheisen von der Königshütte am Harz, mit kalter Luft erblasen, von 7,43 spec. Gew., halbirt; — b. dasselbe, mit einer Luft von 250° erblasen, von 7,166 spec. Gew., gar und grau; — c. Roheisen von Leerbach am Harz, kalt erblasen, von 7,081 spec. Gew., sehr grau; — d. dasselbe, mit Luft von 110° erblasen, von 7,077 spec. Gew., sehr grau. Je heißer die Gebläseluft, desto mehr Silicium mischt sich dem Eisen bei; der Phosphorgehalt dagegen bleibt sich gleich. BODERMANN (*Pogg.* 55, 485). — e. Graues weiches Roheisen von der Maximilianshütte bei Bergen. FUCHS (*J. pr. Chem.* 17, 166). — f. Gutes Manganreiches Roheisen vom Eisenwerke Leke. BERZELIUS (*Scher. Ann.* 7, 321).

	a	b	c	d	e	f
Fe	98,29	91,42	98,66	91,98	94,38	91,16
C { gebunden	2,78	1,44	0,48	0,95	3,48	3,90
{ frei	1,99	2,71	3,85	3,48		
P	1,28	1,22	1,22	1,68	0,37	
S	Spur	Spur	Spur	Spur	0,12	
Ca	Spur	Spur				Mg 0,12
Al			Spur	Spur		
Si	0,71	3,21	0,70	1,91	1,75	0,25
Mn	Spur	Spur	Spur	Spur		4,57
Cr u. V	Spur					
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

a. Graues Roheisen aus Wallis, mit Kooke, Sorte 1; — b. Sorte 2; — c. Sorte 3; — d. graues Gusseisen, mit Kooke, aus Franche Comté; — e. dessgl. von Creusot; — f. dessgl. aus der Champagne; —

g. graues Roheisen, mit Kooke und Holz, aus Berry; — h. graues Roheisen, mit Holzkohle, aus Nivernais; — i. weißes Roheisen mit Holz, aus der Champagne; — k. dessgl. von der Isère; — l. dessgl. von Siegen; — m. dessgl. von Coblentz. Das Fehlende ist Eisen. GAY-LUSSAC u. WILSON (N. Quart. J. 7, 204; auch *Jahresber.* 11, 128).

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l	m
C	2,45	2,55	1,67	2,60	2,02	2,10	2,32	2,254	2,324	2,636	2,69	2,44
P	0,78	0,44	0,39	0,35	0,69	0,87	0,19	1,043	0,703	0,280	0,16	0,19
Si	1,62	1,20	3,00	1,16	3,49	1,06	1,92	1,03	0,84	0,26	0,23	0,22
Mn	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.

Bei den folgenden Untersuchungen wurde bloß der Kohlenstoffgehalt des Roheisens ermittelt: a. Graues Roheisen von Sain, aus Brauneisenstein durch Kohle; — b. dessgl. von Widderstein im Siegenschen, aus Brauneisenstein und Spathelstein durch Kohle; — c. dessgl. von Malapan in Schlesien, aus Sphärosiderit durch Holzkohle; — d. dessgl. von der Königshütte in Schlesien, aus ockerigem Brauneisenstein durch Kooke; e. dessgl. ebendaher, bei einem weniger hitzigen Gange des Ofens. KARSTEN (*Schw.* 68, 182). — Roheisen aus dem Bernburg'schen: a. Graues; — b. ordinäres weißes; — c. gelbes weißes; — d. gares weißes; — e. vollkommenes Spiegeleisen, 7 Proc. Mangan haltend. BROMMIS (*Ann. Pharm.* 43, 241). Alles nach Procenten.

	KARSTEN.					BROMMIS.				
	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e
Gebundener C	0,89	1,03	0,75	0,58	0,95	0,93	1,514	2,518	2,908	3,10
Freier C	3,71	3,62	3,15	2,57	2,70	2,34	1,040	0,500	0,550	0,72
Zusammen	4,60	4,65	3,90	3,15	3,65	3,27	2,554	3,018	3,458	3,82

Das Spiegeleisen hält am meisten Kohlenstoff, nämlich 5,3 Proc. =  $\text{Fe}^4\text{C}$ . [Diesem widerspricht obige Analyse von Brommis.] Diese Kohlenstoffmenge nimmt beim Schmelzen im Kohlentiegel nicht zu. Bei 4,35 Proc. Kohlenstoff ist das blättrige Gefüge noch deutlich; bei weniger Kohlenstoff geht es in das strahlige über; bei noch weniger zeigt es dichten, dann körnigen Bruch, unter Abnahme der weißen Farbe; aber bei noch weniger Kohle wird die graue Farbe wieder lichter. Der luckige Floss hält noch 3,5 Proc. Kohlenstoff. KARSTEN.

Die, neben dem Kohlenstoff im Roheisen vorkommenden Stoffe bilden wahrscheinlich mit einem Theil des Eisens Verbindungen, welche in dem Kohlenstoffeisen fein vertheilt oder aufgelöst sind. Diese Beimischungen haben folgenden Einfluss auf die Eigenschaften des Eisens:

Phosphor ertheilt dem Eisen einen dünnen ruhigen Fluss, und, da das phosphorhaltige Eisen minder schnell erstarrt, so eignet es sich zum Formen; aber bei 1,5 Proc. Phosphorgehalt verliert das Eisen an seiner Festigkeit. Der größte Phosphorgehalt, wie er bei Eisen aus Wiesenertz vorkommt, beträgt 5,6 Proc. KARSTEN.

Eisen, welches Schwefel enthält, wird nach dem Schmelzen bei der geringsten Abkühlung dickflüssig und erstarrt schnell, wobei sich oft Höhlen und Blasenräume bilden. Schon beim Gehalt an 0,37 Proc. Schwefel liefert es beim Frischen ein ganz unbrauchbares rothbrüchiges Stabeisen. KARSTEN. — Rührt man unter geschmolzenes graues Roheisen, aus manganhaltigem Brauneisenstein dargestellt,  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{3}$  Schwefel, so erstarrt es zu Spiegeleisen, völlig dem Rohstahleisen ähnlich. Auch manganfreies Roheisen liefert auf diese Weise Spiegeleisen, welches hält: Fe 94,03, — gebundene Kohle 4,98 (Graphit kommt nicht darin vor), — S 0,61, — Si 1,05 (Ueberschuss 0,62). Wenn auch kein Spiegeleisen, so entsteht hierbei doch immer weißes Eisen. Umgekehrt wird geschmolzenes Spiegeleisen, aus Spathelstein erhalten, durch Beimischung von Schwefel vollständig zu grauem Roheisen. Bei allen diesen Zusammenschmelzungen mit Schwefel scheidet sich auf der Oberfläche des Eisens eine schwarze Masse ab, aus Graphit und Schwefeleisen bestehend. [Also treibt der Schwefel

einen Theil des Kohlenstoffs aus seiner Verbindung mit Eisen aus.] HUNKE (*J. pr. Chem.* 26, 308).

Das **Silicium** mischt sich vorzüglich bei Anwendung von Kooke dem Eisen in grösserer Menge bei; die grösste von KARSTEN gefundene Menge beträgt 3,46 Procent. Grösserer Siliciumgehalt benimmt dem grauen Gusseisen seinen Glanz und ertheilt ihm ein mattes Ansehen und eine aschgraue Farbe; ähnlich wirken andere *Erdmetalle*. Meistens hält das graue Roheisen mehr Silicium und *Mangan*, als das weisse. KARSTEN.

**Arsen** findet sich öfter im Roheisen, als man vermuthet. Es entwickelt sich daraus nicht als Arsenwasserstoffgas beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure, und findet sich auch nicht in der Lösung, sondern bleibt im schwarzen Rückstande, aus dem es sich durch wässriges Kali oder Hydrothionammoniak leicht ausziehen und dann (bei der Kalilösung nach Hindurchleiten von Hydrothiongas und Kochen) durch Säuren als Schwefelarsen fällen lässt. Häufig lässt dieses Schwefelarsen bei der Destillation etwas Schwefelmolybdän. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 31, 95).

SEKSTRÖM reducirt vor dem Gebläse im Kohlentiegel Eisenoxyd, mit verschiedenartigen Verbindungen gemengt, aus welchen Bestandtheile, wie Phosphor, Schwefel, Arsen, Silicium, Calcium, Magnesium, Aluminium und Mangan, in das Eisen übergingen und seine Eigenschaften änderten. Die Ergebnisse dieser wichtigen Versuche s. (*J. techn. Chem.* 10, 145).

Das Roheisen, an der Luft erhitzt, zeigt dieselben Anlauffarben, wie Stahl und Eisen. Das weisse läuft früher an, als der Stahl, das Gusseisen blauweilen später, als das Stabeisen. KARSTEN. Bei längerem Glühen an der Luft verwandelt es sich von aussen nach innen in Hammerschlag, wobei es zuerst seinen Kohlenstoff verliert. — Unterbricht man das Glühen, ehe das weisse Gusseisen völlig in Glühspan verwandelt ist, so ist das noch übrige Eisen, weil es Kohlenstoff verlor, dunkelgrau, weich und geschmeidig, wie das weichste graue Roheisen, zeigt sich aber nicht mürbe und porös. Ist es beim Glühen durch verschiedene Pulver, auch Kohlenpulver, vor dem reichlicheren Luftzutritt geschützt, so verwandelt es sich in dasselbe weiche Eisen, ohne dass viel Glühspan gebildet wird. Dieselbe Umwandlung erfolgt, ohne alle Glühspanbildung, beim Glühen des mit Kreide, Asche oder Eisenoxyd umgebenen weissen Eisens in verschlossenen Gefässen. Hierauf beruht das *Adouciren* der Gusswaren. — Das graue Gusseisen bedeckt sich an der Luft mit Glühspan und wird unterhalb desselben immer mürber, bis es gänzlich oxydirt ist. Eben so geht es beim Glühen unter Pulver von Kreide, Eisenoxyd u. s. w. in einen porösen, mürben Zustand über. — Erhitzt man das weisse Roheisen an der Luft bis zum teigartigen Erweichen, so verliert es seinen Kohlenstoff schneller, als bei bloßem Glühen, und geht aus dem stahlartigen Zustande zuletzt in den des reinen Eisens über, ohne den grossen Eisenverlust, wie er beim völligen Schmelzen unvermeidlich ist. Da aber bei grösserem Kohlenstoffgehalt der teigartige Zustand schneller in den flüssigen übergeht, so lässt sich dem kohlenstoffreichen Spiegeleisen auf diese Weise nicht wohl der Kohlenstoff entziehen. — Wird weisses oder graues Roheisen an der Luft geschmolzen, so bedeckt es sich mit Glühspan und verwandelt sich, wenn man diesen immer wegnimmt, bald ganz darin; lässt man ihn aber darauf, so nimmt er langsam zu, und das Eisen wird kohlenstoffreicher, stahlartig, strengflüssig. — Graues Roheisen, unter einer Decke von kohlen-saurem Kali, Natron, Kalk oder Bittererde geschmolzen, wobei die Hitze in dem Verhältnisse zu steigern ist, als es strengflüssiger wird, verwandelt sich in ganz dehnbares stahlartiges Eisen. Völlig löst es sich auf diese Weise nicht von Kohlenstoff befreien; es nimmt dabei kein Alkalimetall auf; ohne Zweifel wird hierbei die Kohlensäure der kohlen-sauren Salze zu Kohlenoxyd. KARSTEN.

Salpetersäure macht auf dem Gusseisen einen schwarzen

Flecken; sie löst es unter Entwicklung von Salpetergas und kohlenisaurem Gas auf, und lässt eine braune, weiche, moderartige Materie. Diese riecht beim Erhitzen wie Torf, und verglimmt beim Anzünden mit demselben Geruche, eine graurothe Asche lassend. Manche Arten dieser moderartigen Materie sind wenig in Wasser löslich, andere reichlicher, besonders in heissem, aus dem sie sich theils beim Erkalten, theils beim Abdampfen ausscheiden; aber alle Arten lösen sich leicht in Ammoniak und Kali, mit schwarzbrauner Farbe, durch Säuren fällbar. **BERZELIUS** (*Scher. Ann.* 7, 294). Fügt man zu dem mit Wasser übergossenen Roheisen die Salpetersäure, frei von salpetriger und Salz-Säure, nur allmählig, so dass die Temperatur nicht über 50° steigt, so bleibt schwarzbrauner Moder, beim Erhitzen an der Luft mit eigenthümlichem, nicht gerade brenzlichem Geruch rauchend, dann verglimmend, und bei der trocknen Destillation unter Rücklassung von Kohle braunes, nach Tabak riechendes, brenzliches Oel und Ammoniak liefernd. **BERZELIUS** (*Pogg.* 27, 126). — Kalte Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. löst weisses Gusseisen allmählig unter Abscheidung schwarzer Flocken, die sich unter der Säure allmählig braunroth färben; siedende Salpetersäure oder Salpetersalzsäure wirkt eben so, nur schneller und unter starker Schaumbildung. — Auf graues Roheisen wirkt kalte Salpetersäure langsam, und zwar, wenn es weicher ist, wie auf nicht gehärteten Stahl, wenn es härter und lichter ist (z. B. halbirtes), wie auf gehärteten Stahl. Nach einiger Zeit hört die Wirkung völlig auf, beginnt aber wieder, wenn man die Graphitblättchen vom Eisen trennt. Die Salpetersäure ist durch gelösten Moder gefärbt. Wie die Salpetersäure wirkt die Salpetersalzsäure. **KARSTEN**. — Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen das Gusseisen, und zwar das graue leichter, als das weisse, unter Entwicklung eines mit dem Dampfe eines widrig riechenden Oels beladenen, bisweilen auch Phosphor und Schwefel haltenden, und vielleicht auch mit Sumpfgas gemengten Wasserstoffgases, und lassen einen kohligen Rückstand von dreierlei Natur ungelöst. — Leitet man das sich entwickelnde Wasserstoffgas durch Weingeist, so nimmt er dieses, zuerst von **PROUST** (*Scher. J.* 9, 480; auch *Gibb.* 24, 293) bemerkte Oel auf, welches sich dann durch Vermischen mit Wasser daraus scheiden lässt. Beim Auflösen in Salzsäure erhält man mehr Wasserstoffgas und weniger Oel, als beim Auflösen in Schwefelsäure; ein Theil des Oels bleibt beim kohligen Rückstande und kann durch Weingeist ausgezogen werden. **BERZELIUS**. Vitriolöl, durch welches man das Wasserstoffgas leitet, absorbiert daraus völlig den Dampf des Oels, unter gelber, dann dunkelrother Färbung. **SCHNÖTTEN** (*Ann. Pharm.* 39, 302). — Beim Auflösen des Gusseisens in Salzsäure bleibt ein bräunlicher, nach dem Trocknen hellgelber Rückstand, welcher beim Verbrennen schwarz wird und Kieselerde lässt. Beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure beträgt dieser Rückstand mehr, und ist schwarz gefärbt; beim Verbrennen lässt er ebenfalls Kieselerde. **BERZELIUS**. — In verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure löst sich weisses Gusseisen fast gar nicht, und bedeckt sich erst nach Wochen mit einem schwarzen Staub von Moder. Kochende concentrirtere Schwefelsäure löst das weisse Eisen unter Rücklassung von etwas schwarzer, metallglänzender Kohle [Moder?]; kochende concentrirte Salzsäure löst es ohne allen Rückstand. — Graues Roheisen löst sich in verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure sehr langsam, und lässt nach mehreren Monaten einen aus dreierlei Stoffen bestehenden Rückstand: 1. Graphit, in nicht magnetischen metallglänzenden Schuppen, in Säuren und Alkalien unlöslich, ohne Rückstand verbrennend. 2. Magnetische graphitähnliche Masse ( $\text{FeC}^3$ ), welche sich beim Trocknen an der Luft erhitzt, und übrigens wie die auf gleiche

Weise aus nicht gehärtetem Stahl erhaltene (III, 198) verhält. 3. Schwarzbrauner, nicht magnetischer Moder, noch vor dem Glühen verbrennend, in Kali mit schwarzbrauner Farbe löslich. Der Graphit fehlt nie im Rückstande, aber er ist bald mit der graphitähnlichen Materie, bald mit dem Moder gemengt. Beim Auflösen des grauen Gusseisens in starker Schwefelsäure bleibt Graphit und schwarzer, leicht entzündlicher Moder; die Auflösung in heisser concentrirter Salzsäure erfolgt rasch, und es bleibt bloß Graphit ungelöst. — Weißes Roheisen, durch anhaltendes Glühen grau und weich gemacht, verhält sich gegen Salpeter-, Schwefel- und Salz-Säure wie der durch Hämmern dichter gemachte, nicht gehärtete Stahl. KARSTEN. — Der bei der Behandlung von grauem Gusseisen mit Salzsäure bleibende Rückstand, mit Ammoniak übergossen, entwickelt rasch Wasserstoffgas nebst Spuren von Sumpfgas, und theilt dem Ammoniak Alaunerde (sofern alle Arten von Roheisen Alaunerde halten) und etwas Kieselerde mit. Der von der Auflösung des weißen Roheisens in Salzsäure bleibende Rückstand braust, wenn durchaus kein graues Eisen beigemengt war, nicht mit Ammoniak. SCHARFÄUTL. (*briefliche Mittheilung*). — DANIEL. (*Schw.* 19, 202) erhielt beim Auflösen des Gusseisens in Salz- oder Schwefel-Säure eine mit dem Messer zu schneidende Materie, die, auf Fließpapier an der Luft getrocknet, sich erhitzte und, in Masse, sogar freiwillig entzündete. — Kanonenkugeln (nicht alle), 42 Jahre unter Seewasser liegend, zeigten sich theils  $\frac{1}{4}$  Zoll tief, theils bis auf den Kern in eine reißbleiartige Materie verwandelt. SILLIMAN (*Nill. amr. J.* 4, 178; auch *Schw.* 35, 481). [Wahrscheinlich waren es Kugeln aus weißem Gusseisen, welche dem Seewasser widerstanden.] — Kugeln in der See an der Küste der Normandie, von einer Seeschlacht von 1692 herrührend, hatten unter Beibehaltung von Form und Volum  $\frac{1}{2}$  ihres Gewichts verloren, ließen sich mit dem Messer schneiden, wirkten nicht auf den Magnet und hielten kein metallisches Eisen mehr. DESLONGCHAMPS (*J. Chim. med.* 13, 89). Kugeln, bei Carlsrona aus einem vor 50 Jahren versunkenen Schiffe an den Tag gebracht, zeigten sich zu  $\frac{1}{2}$  in eine poröse graphitähnliche Masse verwandelt, welche sich in  $\frac{1}{4}$  Stunde an der Luft stark erhitzte, so dass das anhängende Wasser verdampfte. BRZELIUS (*Lehrh.*). — Das Seewasser zieht aus dem Gusseisen nicht alles Eisen aus, sondern lässt, wie die verdünnte Salzsäure, mit Graphit gemengte graphitähnliche Materie ( $\text{FeC}_3$ ), welche beim Trockenwerden an der Luft heiss und selbst glühend wird. Auch unter süßem Wasser, durch die Kohlensäure der Luft, wird das Roheisen, jedoch sehr langsam, unter Absatz von Eisenrost in dasselbe Gemenge von Graphit und  $\text{FeC}_3$  verwandelt. KARSTEN. — Noch schneller, als in Seewasser, oxydirt sich das Gusseisen da, wo sich Flüsse ins Meer ergießen, so dass bei den Strömungen durch Ebbe und Fluth der untere Theil des Eisens mit Seewasser, der obere Theil mit Flusswasser in Berührung ist, so dass eine galvanische [BUCHOLZ'sche] Kette entsteht. Faules Seewasser wirkt zerstörender, durch das darin gebildete Hydrothion. Die [wegen der raschen Abkühlung in feuchtem Sand mehr aus weißem Gusseisen bestehende] Rinde des Gusseisens hält sich besser, als das Innere. MALLT (*J. pr. Chem.* 22, 352). — Wässriges Chlorkupfer zieht aus dem Gusseisen alles Eisen aus, und lässt allen Kohlenstoff, mit Kupfer gemengt, zurück. BRZELIUS (*Pogg.* 46, 42). — Aehnlich verhält sich das Roheisen, in Berührung mit einem geschmolzenen Stücke Chlorsilber, unter Wasser, welches einige Tropfen Salzsäure hält. Das Silber wird hierbei reducirt. BRZELIUS. — Härtere Arten von weißem Gusseisen, mit geschmolzenem Chlorsilber und Wasser zusammengestellt, werden langsam zersetzt und lassen einen schwarzbraunen Moder; welche Arten werden schneller zersetzt und lassen Graphit, schwarzbraunen Moder und die graphitähnliche magnetische Masse  $\text{FeC}_3$ , welche sich bei längerer Einwirkung des Chlorsilbers ebenfalls in schwarzbraunen Moder verwandelt, doch langsamer, als in verdünnten Säuren. Graues Roheisen gibt



mit Chlorsilber und Wasser ein Gemenge von Graphit und  $\text{FeC}_3$ . KARSTEN. — Aehnlich den Chlormetallen wirkt wässriges Iod. BRZELIUS.

Weißes oder graues Roheisen, zwischen Kohlenpulver anhaltend geglüht oder geschmolzen, nimmt, falls es nicht bereits mit Kohlenstoff gesättigt ist, wie das Spiegeleisen, noch 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Proc. Kohlenstoff auf, und das weisse wird beim Glühen zwischen Kohle grau und weich. KARSTEN.

Ueber Stabeisen, Stahl und Roheisen s. vorzüglich KARSTEN (*System der Metallurgie* 1831—32, Bd. 4; auch Schw. 66, 51 u. 166). Auch sind zu beachten die mannigfachen Versuche von SCHAPHÄUTL (*J. pr. Chem.* 19, 159 u. 408; 20, 465; 21, 129).

d. Reines, gesättigtes Roheisen. —  $\text{Fe}^4\text{C}$ . — Durch ein- oder mehr-maliges Schmelzen von verkleinertem Eisen oder Stahl mit Kohlenpulver erhält man ein dunkelgraues, schmelzbares Kohleneisen von breitblättrigem Gefüge, welches sich im Mörser pulvern lässt. FARADAY u. STODART (*Gib.* 66, 193). Zu einer ähnlichen Verbindung schmilzt der Brennstahl zusammen, wenn man die Cämentation zu lange fortsetzt. BUTTERTY. Auch das durch längere Cämentation von Eisen mit Kienruss erhaltene Kohlenstoffeisen verhält sich in der Glüh- und Schmelz-Hitze, so wie gegen andere Körper, ganz wie gewöhnliches Roheisen. KARSTEN. Wie es scheint, nehmen 4 At. Eisen, mit überschüssiger Kohle heftig geglüht oder geschmolzen, höchstens 1 At. Kohlenstoff auf.

FARADAY u. STODART.			
4Fe	108	94,78	94,86
C	6	5,26	5,64
$\text{Fe}^4\text{C}$	114	100,00	100,00

e.  $\text{Fe}_2\text{C}_3$ . — Beim Glühen von Berlinerblau in verschlossenen Gefäßen bleibt ein schwarzes Pulver, welches, wenn es noch etwas warm ist, sich an der Luft entzündet und zu Kohlensäure und zu Eisenoxyd verbrennt. PROUST, ITTNER, BRZELIUS. BOBQUET sieht den Rückstand für ein bloßes Gemenge an, da er magnetisch ist, mit Wasser rostet, und sein Eisen der Salz- oder Schwefel-Säure leicht unter Wasserstoffgasentwicklung mittheilt.

f.  $\text{FeC}_2$ . — Das Einfachcyaneisen oder Einfach-Cyaneisenammonium lässt, bei abgehaltener Luft erhitzt, Zweifachkohlenstoffeisen, welches beim stärkeren Erhitzen in Stickgas, ohne alle chemische Veränderung, ein Erglimmen zeigt. Es ist ein lockeres schwarzes Pulver, welches an der Luft bei geringer Erhitzung wie Zunder zu Eisenoxyd von gleichem Gewichte verbrennt. BRZELIUS.

g.  $\text{FeC}_3$ ? — Bleibt zum Theil neben Graphit bei der Einwirkung von verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure, von Seewasser u. s. w. auf ungehärteten Stahl und graues Gusseisen zurück, als eine graphitähnliche, aber magnetische, sich an der Luft unter starker Wärmeentwicklung oxydierende, durch längere Einwirkung der Säuren in Moder übergehende Masse, welche beim Verbrennen 82 bis 94 Proc. Eisenoxyd liefert. KARSTEN. vgl. (III, 193, 194, 198, 205). — BRATHIER (*Jahresber.* 14, 180) erhielt eine ähnliche Masse bei der Behandlung von Gusseisen mit weniger wässrigem Brom oder Iod, als zur völligen Lösung des Eisens nöthig war, von der Form des Eisens, zwischen den Fingern zerdrückbar, und magnetisch; welche durch überschüssiges Brom- oder Iod-Wasser nicht eher zersetzt wurde, als bis alles freie Eisen gelöst war, und welche 81,7 Proc. Eisen auf 18,3 Kohlenstoff hielt, wonach sie  $\text{FeC}$  wäre.

B. Kohlensaures Eisenoxydul. — a. Einfach. — Das trockne Salz kommt vor als Eisenspath, Spatheisenstein, Stahlstein, Sphärosiderit und als Junckerit. Der Eisenspath ist mit dem Kalkspath

isomorph. Stumpfes Rhomboeder, *Fig. 141, 148, 145*.  $r_1 : r_3 = 72^{\circ} 58'$ ;  $r_3 : r_5 = 107^{\circ} 8'$ ; spaltbar nach *r*. HAUY. Spec. Gew. 3,829 MOHS, 3,872 NEUMANN. Härter als Kalkspath; weiß durchscheinend. Häufig ist im Eisenspath ein großer Theil des kohlensauren Eisenoxyduls durch die isomorphen kohlensauren Salze des Kalks, der Bittererde und des Manganoxyduls vertreten. — Der Junckerit erscheint in gelbgrünen rectangulären Oktaedern, *Fig. 47*, spaltbar senkrecht auf die Axe und nach den 2 Diagonalen (unter Winkeln von  $108^{\circ} 26'$  und  $71^{\circ} 34'$ ), von 3,915 spec. Gew., härter als Kalkspath. Er zeigt also gegen den Eisenspath dieselbe Dimorphie, wie der Aragonit gegen den Kalkspath. DUBRÉNOY (*Ann. Chim. Phys.* 56, 198; auch *J. pr. Chem.* 3, 261). Nach BREITHAUP (*Pogg.* 58, 278) dagegen hat der Junckerit die Form des Eisenspaths, und das sogenannte Oktaeder desselben entspringt aus der Entschäkelung eines spitzen Rhomboeders, *Fig. 158*.

Der Eisenspath lässt beim Glühen unter Entwicklung von 4 Maafs kohlensaurem Gas und 1 M. Kohlenoxydgas schwarzes, magnetisches Eisenoxydoxydul.  $5(\text{FeO}, \text{CO}_2) = 3\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{CO}_2 + \text{CO}$ . DÖBEREINER (*Schw.* 28, 49). Auch nach FUCHS (*J. pr. Chem.* 17, 168) hält er beim Glühen des Eisenspaths bleibende Rückstand viel mehr Oxydul und weniger Oxyd, als das Magneteisen. Auch Kalihydrat verwandelt, jedoch nur bei stärkerem Erhitzen, den Eisenspath unter Entziehung von Kohlensäure und Entwicklung von Kohlenoxydgas in Oxydoxydul. DÖBEREINER. An der feuchten Luft verwandelt sich der Eisenspath nur sehr langsam in Eisenoxydhydrat. In einem Strom von Chlorgas erhitzt, liefert er sublimirtes Anderthalbchloreisen, und zurückbleibendes Eisenoxyd, welchem bei zu wenig Chlor Einfachchloreisen beigemischt bleibt.  $[3(\text{FeO}, \text{CO}_2) + 3\text{Cl} = 3(\text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{Fe}_2\text{Cl}_3 + 6\text{CO}_2]$  WÖHLER (*Ann. Pharm.* 29, 259). — Salzsäure löst den Eisenspath nur langsam unter Kohlensäureentwicklung. Er löst sich nicht in wässrigem salz- oder salpetersaurem Ammoniak. BERT.

FeO	35	61,404
CO <sub>2</sub>	22	38,596
FeO, CO <sub>2</sub>	57	100,000

Das gewässerte Salz fällt beim Vermischen eines Eisenoxydulsalzes mit kohlensaurem Kali oder Natron in dicken weißen Flocken nieder, die sich an der Luft unter Anziehung von Sauerstoff und Entwicklung der Kohlensäure erst schmutzig-grün färben, dann in gelbbraunes Eisenoxydhydrat übergehen.

Es hält sehr schwer, diesen Niederschlag (für medicinische Zwecke) zu waschen und zu trocknen, ohne dass er die gedachte Veränderung in bedeutendem Maasse erleidet. — Es ist völlig oxydfreier Eisenvitriol nöthig, z. B. nach BONDORFF's Verfahren dargestellter, welcher, so wie das einfach- oder zweifach-kohlensaure Natron oder Kali, in ausgekochtem Wasser gelöst wird. (Zweifach-kohlensaures Alkali gibt einen dichtern, pulvrigen Niederschlag. G. SCHMIDT.) Die Fällung wird, bei möglichst abgehaltener Luft, unter Anwendung überschüssigen kohlensauren Alkali's, meistens in der Kälte vorgenommen. Doch empfehlen WILKINS und WITTSTEIN Fälln in der Siedhitze und  $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen, wodurch der flockige Niederschlag zu einem Pulver zusammengeht, welches leichter zu waschen ist. Hält jedoch die Flüssigkeit viel überschüssiges kohlensaures Natron, so wird der Niederschlag beim

Kochen grauschwarz. GRIGER. Das Waschen mit ausgekochtem Wasser wird entweder im Spitzbeutel vorgenommen, unter fleißigem Rütteln und Auspressen, und zuletzt Pressen zwischen Backsteinen, BOLLE; oder nach SCHINDLER's Methode in einer Flasche mit abgesprengtem Boden; mit Leinwand zugebunden, in deren Oeffnung sich ein langes, mit ausgekochtem Wasser voll zu haltendes Rohr befindet, wie bei der Realschen Presse, WILKENS; oder man wäscht in einer völlig mit der Flüssigkeit gefüllten, verschlossenen Flasche durch Decanthiren unter wiederholter Anfüllung derselben mit ausgekochtem Wasser. — Der gut ausgewaschene Niederschlag wird entweder rasch in einen Beutel von Fließpapier gethan, mit diesem in eine feuchte Blase fest eingebunden und zwischen 50 und 70° getrocknet, WILKENS; oder ohne Papir in eine Blase gebunden, DAUM. Oder man übergießt den durch Decanthiren gewaschenen Niederschlag, statt mit Wasser, mit Weingeist, schüttelt, decanthirt, und bringt die feuchte Masse in eine tubulirte Retorte, welche bereits mit einer Vorlage fest verbunden ist, die durch Anzünden von etwas Weingeist möglichst luftleer gemacht ist. Nach Verschließung des Tubus geht der Weingeist bei gelindem Erwärmen über und der Rückstand wird trocken. Bei zu starkem Erhitzen entwickelt sich Kohlensäure. FÖLIX. Oder man nimmt das Austrocknen des feuchten Niederschlags, der in einer Retorte mit Aether überschüttet ist, in einem mit Aetherdampf gefüllten Destillirapparat (III, 177) unter mäßigem Erwärmen vor, und lässt hierauf noch trocknes kohlen-saures Gas durchströmen, wodurch das Präparat etwas haltbarer an der Luft wird. G. SCHMIDT.

Das gelungenere Präparat ist ein grünweißes oder dunkelgrünes, ziemlich schweres, feines, geschmackloses Pulver, 24 bis 30 Proc. Kohlensäure haltend. Bei abgehaltener Luft geglüht, liefert es Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd, und lässt magnetisches Eisenoxydoxydul, welches nach dem Erkalten in verschlossenen Gefäßen sich an der Luft entzündet. — Völlig trocken wird es an der Luft erst in einigen Tagen, unter langsamer Kohlensäureentwicklung, völlig zu Oxyd. Nicht gut getrocknet oxydirt es sich an der Luft schnell unter starker Wärmeentwicklung und Ausstoßen von Wasserdampf. — Aber im feuchten Zustande mit Zucker gemengt, wird es durch die Umhüllung mit Syrup haltbar. KLAUER. Mit Salzsäure entwickelt es heftig Kohlensäure. vgl. J. A. BUCHNER, DAUM, L. A. BUCHNER, WITTSTAIN, F. W. SCHMID (*Repert.* 16, 235; 41, 279 u. 285; 61, 310; 67, 270); BOLLE (*Berl. Jahrb.* 38, 1, 124); FÖLIX (*Br. Arch.* 38, 149); WILKENS, KLAUER (*Ann. Pharm.* 10, 86; 19, 129); VALLET (*J. Pharm.* 24, 289).

b. *Saures, wässriges.* — Durch Auflösen des einfach-sauren Salzes oder des metallischen Eisens, welches dabei Wasserstoffgas entwickelt, in wässriger Kohlensäure bei abgehaltener Luft. Die farblose, schwach eisenhaft schmeckende Lösung zersetzt sich schon bei geringem Luftzutritt unter Fällung von Eisenoxydhydrat; sie wird durch Hydrothion schwarz gefällt, und nach PFAFF durch Galläpfeltinctur purpurn gefärbt. Nach VAUQUELIN (*J. Pharm.* 13, 266) gibt Hydrothion mit der Lösung erst an der Luft, nach einigen Stunden den schwarzen Niederschlag, im Verhältniss, als die Kohlensäure entweicht. — Soll sich Stahlwasser in Krügen halten, so fülle man sie zuerst mit kohlen-saurem Gas, dann unter dem Wasserspiegel mit dem Stahlwasser und verkorke sie unter Wasser. Minder geeignet zur Erhaltung des Wassers sind Eisendrath oder 4 Gran Zucker; in gezuckertem Stahlwasser kann sich nach 1 Jahr Hydrothion und Schwefeleisen erzeugen. BISCHOF (*Schw.* 57, 26; *J. pr. Chem.* 1, 341).

c. *Kohlensaures Eisenoxyd?* — Der aus einem Eisenoxydsalz durch kohlen-saures Alkali erhaltene Niederschlag, gut gewaschen, und

$\frac{1}{4}$  Jahr lang in dünnen Schichten der feuchten Kellerluft dargeboten, hält 71,4 Proc. Eisenoxyd (ganz frei von Oxydul), 8,3 Kohlensäure und 20,0 Wasser. SOUBEIRAN (*Ann. Chim. Phys.* 44, 396; auch *J. Pharm.* 16, 594). — Das aus salpetersaurem Eisenoxyd durch kohlensaures Kali Gefällte ist, nach hinlänglichem Auswaschen mit kaltem Wasser, Oxydhydrat, ganz frei von Kohlensäure. Gm.

Eisen und Boron.

Nach ARFVEDSON's Versuchen scheint kein *Boroneisen* zu existiren. vgl. (I, 553). Das von LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 3, 585) durch Glühen von boraxsaurem Eisenoxyd in einem Strom Wasserstoffgas erhaltene Boroneisen war vielleicht bloß ein Gemenge von Eisen und Boraxsäure. Gm.

**A. Boraxsaures Eisenoxydul.** — Borax schlägt aus aufgelöstem schwefelsauren Eisenoxydul ein blassgelbes Pulver nieder, welches vor dem Löthrohre zu einer Glaskugel schmilzt, SCHEELÉ, und dem sich durch Wasser viel Säure entziehen lässt. Der Niederschlag ist graugrün und verliert beim Auswaschen alle Säure. TUNNERMANN (*Kunst. Arch.* 20, 21).

**B. Boraxsaures Eisenoxyd.** — Gelbliches, nicht in Wasser lösliches Pulver, welches sich beim Erhitzen bräunt und dann zu einem Glase schmilzt. BERZELIUS (*Lehrb.*).

Eisen und Phosphor.

**A. Phosphor-Eisen.** — a. *Viertel.* Von BERGMAN (*Opusc.* 3, 109) und MEYER im kaltbrüchigen Eisen gefunden, und als ein eigenes Metall, *Siderum, Hydrosiderum, Wassereisen* angesehen; später von MEYER, KLAPROTH und SCHEELÉ als Phosphoreisen erkannt. — 1. Man leitet Phosphordampf über glühende Eisenfeile, oder wirft Phosphorstücke auf glühende Eisenfeile. HATCHETT. — 2. Man glüht Eisenfeile mit gleichviel Phosphorglas und mit oder ohne  $\frac{1}{4}$  Kohlenstaub. PELLETIER. Oder 8 Th. Eisenfeile, 10 Beinsäse, 5 feinen Quarzsand und 1 Kohlenpulver, bei einer zur Schmelzung des kiesel-sauren Kalks hinreichenden Hitze. WÖHLER. — 3. Man glüht phosphorsaures Eisenoxydul mit  $\frac{1}{4}$  Kienruß. Bei mehr Kienruß erhält man ein Gemenge aus Phosphor- und (durch Salzsäure hinwegzunehmendem) Kohlenstoff-Eisen; immer jedoch verdampft hierbei die Hälfte des Phosphors. BERZELIUS.

Dunkelstahlgrau, H. DAVY; weiß, auf dem Bruche streifig, HATCHETT. Pulverisirbar, von 6,7 spec. Gewicht. Ist nach HATCHETT magnetisch und lässt sich polarisch machen. Nicht magnetisch; hart und politurfähig; spröde, von körnigem Bruche, krystallisirt nach dem Schmelzen zuweilen in Säulen; schmilzt viel leichter, als Roheisen. BERZELIUS.

BERZELIUS (3). PELLETIER (2).

4Fe	108	77,47	78,805	80
P	31,4	22,53	23,195	20
Fe+P	139,4	100,00	100,000	100

Bedeckt sich, vor dem Löthrohre geschmolzen, langsam mit einer schwarzen Schlacke von phosphorsaurem Eisen,

und verliert auch in der äußern Flamme nur langsam seinen Phosphor. Wird nicht angegriffen von kalter Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salpetersalzsäure; löst sich in erhitzter concentrirter Salpetersäure oder Salpetersalzsäure nur langsam auf; erstere Lösung lässt beim Abdampfen von 4 Th. Phosphoreisen 6,5 phosphorsaures Eisenoxyd. **BERZELIUS.**

b. *Zweidrittel.* — Man zersetzt gelinde erhitzten Schwefelkies durch darüber geleitetes Phosphorwasserstoffgas.  $3\text{FeS} + 3\text{PH}_3 = \text{Fe}_3\text{P}_2 + 6\text{H}_2\text{S}$ . — Die pulvrige Verbindung gibt vor dem Löthrohr ein Phosphorflämmchen. Sie löst sich in Salpeter- und in Salpetersalz-Säure, nicht in, selbst concentrirter Salzsäure. **H. ROSE (Pogg. 24, 333).**

H. ROSE.				
3Fe	81	56,88	56,87 bis 54,92	
3P	62,8	48,67	48,13	45,06
Fe <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	143,8	100,00	100,00	100,00

B. *Unterphosphorigsaures Eisenoxydul.* — Das Eisen löst sich in wässriger unterphosphoriger Säure bei abgehaltener Luft unter Wasserstoffgasentwicklung; die Lösung, im Vacuum verdunstet, liefert eine hellgrüne Krystallmasse, welche sich beim Erhitzen in der Retorte wie das Zinksalz verhält. **H. ROSE (Pogg. 12, 394).**

C. *Unterphosphorigsaures Eisenoxyd.* — Das Eisenoxydhydrat löst sich in der kalten Säure sparsam, aber ohne Reduction zu Oxydul, und bildet ein schwer in freier Säure lösliches weißes Salz, welches beim Erhitzen leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt. Beim Kochen des Oxydhydrats mit der Säure erhält man eine Lösung von unterphosphorigsaurem Eisenoxydul, während phosphorsaures Eisenoxyd niederfällt. **H. ROSE.**

D. *Phosphorigsaures Eisenoxydul.* — Man fällt bei abgehaltener Luft Eisenvitriol durch in Wasser gelösten und mit Ammoniak neutralisirten Dreifachchlorphosphor, wäscht den weissen, sich etwas grünlich färbenden Niederschlag schnell mit kochendem Wasser, und trocknet ihn im Vacuum. Die Oberfläche oxydirt sich hierbei zu braunrothem basisch-phosphorsaurem Eisenoxyd. Das Filtrat setzt beim Aufbewahren in einem verschlossenen Gefässe noch etwas Salz ab, und trübt sich dann noch schwach beim Kochen. — Das getrocknete Salz entwickelt beim Glühen in der Retorte unter Feuererscheinung reines Wasserstoffgas, und lässt halb-phosphorsaures Eisenoxydul. Der Rückstand enthält, ausser 0,12 Proc. von nicht in Salzsäure löslicher schwarzer Phosphorsubstanz, 53,85 Eisenoxydul und 46,85 Phosphorsäure. **H. ROSE (Pogg. 9, 35).**

E. *Phosphorigsaures Eisenoxyd.* — Der mit Wasser und Ammoniak versetzte Dreifachchlorphosphor gibt mit schwefelsaurem Eisenoxyd-Ammoniak einen weissen, im Ueberchusse des Eisensalzes löslichen Niederschlag, welcher kalt gewaschen und im Vacuum getrocknet wird. Die vom

Niederschläge abfiltrirte Flüssigkeit setzt bei längerem Stehen noch viel Salz mit weißer Farbe ab. — Das weiße Salz zersetzt sich beim Glühen in der Retorte unter Erglimmen in Wasserstoffgas, welches zwar Phosphor hält und daher Silberlösung fällt, sich aber nicht an der Luft entzündet, und lässt einen weißen Rückstand mit schwarzen Punkten. Diese rühren von 0,9 Proc. schwarzer Phosphorsubstanz her; die salzsaure Lösung des Rückstandes liefert 52,46 Proc. des Rückstandes an Eisenoxyd, doch ist dieses im Rückstand zum Theil als Oxydul vorhanden. H. ROSE.

**F. Phosphorsaures Eisenoxydul.** — a. *Drittel.* — Findet sich gewässert als *späthiges Eisenblau* oder *Vivianit*. — Xsystem 2 u. 1gledrig. Fig. 81, 82, u. a. Gestalten.  $u' : u = 111^{\circ} 6'$ ;  $i : m = 125^{\circ} 16'$ . Von 2,6 spec. Gew.; weicher als Kalkspath. Indigblau, von hellblauem Pulver, durchsichtig, perglänzend. Schmilzt vor dem Löthrohr sehr leicht unter Aufblähen und Wasserverlust zu einer grauen, glänzenden, magnetischen Kugel, unter blaugrüner Färbung der Flamme. Wird durch kochendes Kali, welches Phosphorsäure entzieht, schwarz. Löst sich leicht in Salz- oder Salpeter-Säure.

Auch das *erdige Eisenblau* oder die *Blaueisenerde* scheint hierher zu gehören; da sie frisch gegraben oft weiß erscheint, und sich erst an der Luft bläut, so scheint die Beimischung von etwas phosphorsaurem Eisenoxyd zur blauen Färbung nöthig zu sein.

$3FeO, cPO_5 + 8Aq$		a	b	c	d	e	f	g
$3FeO$	105	42,27	41,38	41,0	45	42,65	48,79	48
$PO_5$	71,4	28,75	31,18	26,4	21	24,00		29
$8HO$	72	28,98	27,48	31,0	34	25,00	26,26	26

Sand 7,90

Modor 4

$Al_2O_3$  0,6;  $Mn_2O_3$  0,3; 0,9

248,4 100,00 99,89 98,4 100 99,55 100 99,4

a. *Vivianit* von St. Agnes in Cornwall nach STROMAYER. — b. Von Bodenmais, nach A. VOGEL. — c. Von Isle de France, nach FOURCROY u. LAUGIER. — d. Von den Mullica-Hills, New Jersey (sogen. *Mullicit*) nach THOMSON. — e. Von Kertsch in der Krimm, nach SOKRTH. — f. *Blaueisenerde* vom Hagenbruche bei Braunschweig, nach WIEGEMANN. — g. *Blaueisenerde* von Alleyras, nach BERTHIER.

Ein Stadtgraben war seit Jahrhunderten mit Schutt von Knochen, Holz, Gneis u. s. w. gefüllt. An den kohligen Holzstücken, so wie an den Glimmerblättchen des Gneises, sofern sie Eisen halten, nicht an den übrigen Gemengtheilen des Gneises, zeigen sich weiße Krystalle von phosphorsaurem Eisenoxydul, sich an der Luft bläuend. Eisenplatten bedecken sich unter wässrigem phosphorsauren Ammoniak mit weißem krystallischen phosphorsauren Eisenoxydul. Hält der Schenkel a der Schenkelröhre, App. 4, die Lösung von Kupfervitriol nebst einem Kupferstab, und der Schenkel b die Lösung von phosphorsaurem Natron nebst einem Eisenstab, sind die 2 Flüssigkeiten bei h durch feuchten Thon getrennt, und wird das Eisen mit dem Kupfer in Verbindung gesetzt, so bilden sich am Eisen weiße Krystallwarzen, die an der Luft sogleich schön blau werden. BROQUEL (Ann. Chim. Phys. 54, 149).

b. *Halb?* — Gewöhnliches halb-phosphorsaures Natron schlägt die Eisenoxydulsalze weiß nieder. Der Niederschlag färbt sich an der Luft schmutzig blaugrün. Er schmilzt leicht vor dem Löthrohr, und gesteht beim Erkalten krystallisch; er lässt sich auf der Kohle bloß bei Zusatz von kohlensaurem Natron zu Phosphoreisen reduciren. BERZELIUS. Er tritt an Alkalien die meiste Phosphorsäure ab. Er löst sich nicht in Wasser und Ammoniaksalzen, aber in wässrigen Säuren

und in Ammoniak. Die Lösung in Ammoniak ist schmutzig-gelb, und gibt an der Luft eine erst grünliche, dann bräunliche Trübung. WITTSTEIN.

c. **Saures.** — Wässrige Phosphorsäure löst das Eisen, unter Wasserstoffgasentwicklung, zu einem sauren Salze auf, bis sich später das neutralere Salz als eine grauweiße Materie absetzt. SCHEELÉ. Die Lösung gibt mit Ammoniak einen grünlichen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak wieder löst. A. VOGEL.

G. **Phosphorsaures Eisenoxyd.** — a. **Ueberbasisches.** — Bleibt beim Kochen des anderthalbsauren Salzes mit Kalilauge als ein rothbraunes, etwas schmelzbares Pulver. FOURCROY u. VAUQUELIN.

**Raseneisenstein, Sumpferz, Wiesenerz oder Limonit.** Braun, von muschligen Bruche, vor dem Löthrohr an den Kanten schmelzbar. Ein Gemenge von halb?-phosphorsaurem Eisenoxyd, kiesel-saurem Eisenoxyd, Moder-Eisenoxyd, Eisenoxydhydrat, Quarzsand u. s. w. nach wechselnden Verhältnissen. Die Menge der Phosphorsäure darin beträgt 1,8 bis 11 Procent.

b. **Halb.** — a. Erz vom Dpt. de la haute Vienne. Braune, strahlige vereinigte Nadeln, von olivengrünem Pulver, vor dem Löthrohr zu einem undurchsichtigen schwarzen Glase schmelzbar. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 30, 302). Dessgl. Grüneisenstein. KARSTEN (*Dessen Archiv* 15, 343).

			VAUQUELIN.	KARSTEN.
2Fe2O3	156	61,32	56,20	63,45
MnO			6,76	
PO5	71,4	28,07	27,84	27,72
3HO	27	10,61	9,30	8,56
2Fe2O3, PO5 + 3Aq	254,4	100,00	100,00	99,73

B. Erz von Berneau im Lüttichschen. Nierenförmig, von muschligen fettglänzenden Bruche, von 1,85 spec. Gew., schwarzbraun, rothbraun oder gelbbraun, von braungelbem Pulver; an dünnen Kanten durchscheinend. Verkeistert vor dem Löthrohr und gibt eine graue magnetische Kugel. Zerfällt im Wasser; löst sich leicht in verdünnter Salzsäure. DELVAUX (*Bull. de l'Acad. de Bruxelles* 1838, 147), DUMONT (*Pogg.* 47, 496). Bei den Analysen ist die Beimengung von 10 bis 11 Proc. kohlen-saurem Kalk und 0,5 bis 3,6 Kieselerde abgezogen.

			DELVAUX.	DUMONT.
			Schwarzbraun.	Rothbraun.
Ungefähre Berechnung.				
2Fe2O3	156	38,29	40,44	36,69
PO5	71,4	17,53	18,20	16,57
20HO	180	44,18	41,13	46,81
2Fe2O3, PO5 + 20Aq	407,4	100,00	99,77	100,00

Der **Beraunit**, in undeutlichen rhombischen Säulen krystallisirt, von 2,978 spec. Gew., hyacinthroth, durchscheinend, perlglänzend, vor dem Löthrohr leicht schmelzbar und sich in Salzsäure leicht lösend, bis auf eine Spur Kieselerde, hält neben phosphorsaurem Eisenoxyd (frei vom Oxydul) ziemlich viel Wasser. BREITHAUPt u. PLATTNER (*J. pr. Chem.* 30, 66).

Ueber **Karphosiderit** s. BREITHAUPt (*Schw.* 50, 314).

Der **Melanclior** von Rabenstein, von 3,38 spec. Gew., leicht vor dem Löthrohr zu einer schwarzen, schwach magnetischen Kugel schmelzend, leicht in warmer Salzsäure löslich, hält, neben Unreinigkeiten, ungefähr 3,37 Proc. Eisenoxydul, 38,9 Eisenoxyd und 25,5 bis 30,3 Phosphorsäure. FUCHS (*J. pr. Chem.* 17, 171).

c. **Anderthalb.** — Durch Fällen des Anderthalbchloreisens

mit gewöhnlichem halb-phosphorsauren Natron.  $3\text{Fe}^2\text{Cl}_3 + 3(2\text{NaO}, \text{cPO}^5) = (3\text{Fe}^2\text{O}_3, 3\text{cPO}^5) + 6\text{NaCl}$ . Dieser Berechnung entspricht allerdings nicht A. VOGEL's Analyse, welcher 37 Proc. Oxyd, 38 Säure und 24 Wasser darin fand. — Der weisse flockige Niederschlag behält seine Farbe beim Trocknen, färbt sich beim Glühen unter Wasserverlust gelb, und schmilzt dann zu einer grauen Kugel. BERGMAN (*Opusc.* 3, 118). Mit kohlensaurem Natron auf der Kohle liefert er Phosphoreisen. BERZELIUS. Kalilauge färbt den Niederschlag sogleich rothbraun durch Entziehung der meisten Säure, ohne dabei Eisenoxyd zu lösen. Ammoniak verhält sich eben so, wenn kein überschüssiges phosphorsaures Natron vorhanden ist; in letzterm Falle aber löst es den Niederschlag, nach vorausgegangener Bräunung desselben, allmählig mit rothbrauner Farbe auf. Die ammoniakalische Lösung bleibt mit Einfachcyaneisenkallum klar, gibt aber bei Säurezusatz Berlinerblau. H. ROSE (*Pogg.* 43, 587). Das Salz lässt sich aus der ammoniakalischen Lösung nur durch Abdampfen scheiden. DÖBEREINER (*Schr.* 26, 271). — Auch kohlensaures Ammoniak löst den Niederschlag. BERZELIUS (*Pogg.* 27, 131). Unter kohlensaurem Natron färbt er sich langsam rothbraun, und löst sich theilweise in einem grossen Überschusse der Flüssigkeit. H. ROSE. — Das Salz löst sich in 1500 Th. kochendem Wasser, leicht in verdünnten Säuren. BERGMAN. Es löst sich nicht in kalter Essigsäure und wässrigen Ammoniaksalzen. WITTSTEIN (*Repert.* 63, 224). — Das frischgefällte Salz löst sich unter Reduction des Oxyds zu Oxydul langsam in erwärmter wässriger schwefliger Säure oder schwefligsaurem Ammoniak. BERTHIER.

d. *Zweifach?* — Die Lösung des Salzes c in wässriger Phosphorsäure, 1 Jahr lang in verschlossener Flasche hingestellt, liefert kleine, durchsichtige, glasglänzende, geschmacklose Würfel (durch zufälligen geringen Mangangehalt blass rosenroth gefärbt). Sie lassen beim Erhitzen unter Wasserverlust eine schmutzig-weiße undurchsichtige Masse, welche bei heftigem Rothglühen zu einer grauen Schlacke schmilzt. Sie lösen sich nicht in Wasser, aber mit rothbrauner Farbe in Ammoniak, und sehr leicht, mit hellbrauner Farbe, in Salzsäure. WINCKLER (*Repert.* 38, 197).

	Ungefähre Berechnung.		WINCKLER.
$\text{Fe}^2\text{O}_3$	78	26,63	25,0
$2\text{PO}^5$	142,8	48,77	52,5
$8\text{HO}$	72	24,60	22,5
$\text{Fe}^2\text{O}_3, 2\text{PO}^5 + 8\text{Aq}$	292,8	100,00	100,0

## Eisen und Schwefel.

A. *Achtel-Schwefel-Eisen.* — Man leitet über glühendes halb-schwefelsaures Eisenoxyd Wasserstoffgas; es bildet sich Wasser, schweflige Säure und viel Hydrothion, und es bleiben von 100 Th. des trocknen Salzes 59,52 Schwefeleisen. Schwarzgraues Pulver, von grauem metallischen



Striche; sehr retractorisch. Hält 27 Th. Eisen auf 8 Schwefel. Entwickelt mit verdünnten Säuren 7 Maasse Wasserstoffgas auf 1 Maass Hydrothiongas. ARFVEDSON (*Pogg.* 1, 72).

**B. Halb-Schwefel-Eisen.** — 100 Th. wasserfreies schwefelsaures Eisenoxydul, in der Glühhitze durch Wasserstoffgas zersetzt, liefern zuerst schweflige Säure und Wasser, dann Hydrothion, und lassen 46,74 Halbschwefeleisen. — Dunkelgraues, zusammengebackenes Pulver, sehr retractorisch, hält 27 Th. Eisen auf 8 Schwefel. Wird in der Glühhitze durch darüber geleitetes Hydrothiongas in das dem Magnetkies entsprechende Schwefeleisen verwandelt, wodurch 35 Th. desselben zu 45 werden. Löst sich in wässrigen Säuren, unter Entwicklung von 1 Maass Wasserstoffgas auf 1 M. Hydrothiongas. ARFVEDSON. — Schmelzt man in einem Kohlentiegel ein Gemenge von 20 Th. Einfachschwefeleisen und 12 Eisendrath, so bilden sich 3 Schichten. Die untere ist Gusseisen, von belgengemtem Schwefeleisen 2,5 Proc. Schwefel haltend; die obere ist Einfachschwefeleisen, welchem etwas, oft mit den Augen zu bemerkendes, Gusseisen belgengemmt ist. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 241). Vielleicht hinderte die Gegenwart des Kohlenstoffs die Bildung einer niedrern Schwefelungsstufe; denn nach BERZELIUS löst das Einfachschwefeleisen in starker Hitze metallisches Eisen auf, eine niedrigere Schwefelverbindung erzeugend.

**C. Einfach-Schwefel-Eisen.** — Kommt in vielen Meteorsteinen in kleiner Menge vor; findet sich bisweilen aus Eisenvitriol haltenden Grubenwässern durch verwesende organische Körper reducirt, jedoch oft mit einer höhern Schwefelungsstufe gemengt. BERZELIUS. Erhitzter Eisendrath verbrennt in Schwefeldampf mit lebhaftem Feuer (I, 649, oben); ein Gemenge aus Eisenfeile und Schwefel zeigt beim Erhitzen lebhaftes Erglühen; Schwefel durchbohrt rothglühendes Stabeisen (nicht Gusseisen), woran er gehalten wird, durch Bildung des Schwefeleisens. EVAIN (*Ann. Chim. Phys.* 25, 106; auch *Schw.* 43, 330). — 1. Man glüht zerschnittenes Eisenblech in einem verschlossenen Tiegel gelinde mit nicht überschüssigem Schwefel, und bewirkt durch Biegen des Blechs das Abfallen des entstandenen Schwefeleisens. Das so erhaltene Schwefeleisen ist frei von überschüssigem Schwefel. Bei zu starkem Glühen schmilzt das Schwefeleisen mit dem übrigen Eisen zusammen; bei überschüssigem Schwefel bildet sich Magnetkies. BERZELIUS. — 2. Man glüht Eisenfeile mit  $\frac{1}{2}$  Schwefel in einem bedeckten irdenen oder gusseisernen Tiegel. Entweder schichtet man die Eisenfeile über den Schwefel (I, 649, oben, a u. b), oder man mengt beides; in beiden Fällen wird der Tiegel im Windofen mit toden Kohlen umgeben und bedeckt, auf welche einige glühende gelegt werden; sobald alles glüht, schließt man die Thür des Ofens. PROUST (*J. Phys.* 91, 271). — 3. Man hält an einen weißglühenden Eisenstab Schwefel, und lässt das abfließende Schwefeleisen in Wasser tropfen; oder man taucht eine, wiederholt bis zum Weißglühen zu erhaltende, Eisenstange in öfters zu erneuernden Schwefel, der sich in einem gusseisernen Tiegel befindet. GAHN. — 4. Man glüht ein feines Gemenge von Hammerschlag und Schwefel. — 5. Man glüht

**Schwefelkies** für sich oder mit etwas **Eisenfeile**. Bei den Methoden 2, 3, 4 und 5 kann sich die folgende, dem Magnetkies entsprechende Schwefelverbindung erzeugen, aber beim Erhitzen des Schwefeleisens bis zum Schmelzen bleibt nach **BREDBERG** Einfachschwefeleisen. — **6.** Man glüht trocknes schwefelsaures Eisenoxydul in einem Kohlentiegel. Das Product hält jedoch nur 34 Proc. Schwefel, und daneben etwas Kohlenstoff. **BERTHIER** (*Ann. Chim. Phys.* 29, 241). — **7.** Man glüht 1 Th. Eisenfeile mit 1 Kohlenpulver und 4 schwefelsaurem Bleioxyd, wobei man zugleich Blei erhält. **FISCHER** (*N. Tr.* 6, 1, 298). — Gelb, metallglänzend, von gelblichem Pulver, retractorisch. — Das durch Schmelzen des Schwefelkieses erhaltene Einfachschwefeleisen ist weniger hart, als Zweifachschwefeleisen, und zerfällt an der Luft zu einem voluminösen Pulver, welches bei der Berührung mit feuchten Händen einen widrigen Geruch entwickelt. **BREDBERG** (*Pogg.* 17, 271). — Durch Glühen von Schwefelkies in einem Strom von Wasserstoffgas erhält man Einfachschwefeleisen als schwarzgraues, nicht magnetisches Pulver, in Salzsäure ohne Abscheidung von Schwefel löslich, und dabei reines Hydrothiongas entwickelnd. **H. ROSE** (*Pogg.* 5, 533). Auch das durch Glühen von Magnetkies in Wasserstoffgas erhaltene Einfachschwefeleisen ist nicht magnetisch. **Gr. SCHAFFGOTSCH**.

	BERZELIUS				BUCHHOLZ VAUQUE- L.		
	Fe	27	62,79	PROUST. 62,5	LIVS. 63	HATCHETT. 63 bis 63,5	U. GEHLEN. 63,4
S	16	37,21	37,5	37	37	36,5	36,6
FeS	43	100,00	100,0	100	100	100,0	100,0

Das Einfachschwefeleisen verliert selbst in der Weißglühhitze, bei abgehaltener Luft, keinen Schwefel, und auch beim Weißglühen im Kohlentiegel nimmt es nach **BERTHIER** nur langsam an Gewicht ab. Auch beim Glühen mit Wasserstoffgas verliert es keinen Schwefel. **H. ROSE**. — An der Luft gelinde erhitzt, verwandelt es sich zum Theil in schwefelsaures Eisenoxydul, während bei stärkerem Erhitzen schwefelige Säure entweicht und Eisenoxyd bleibt. — Entwickelt mit Salpetersäure Salpetergas, unter Bildung von Eisenoxyd und Schwefelsäure und Abscheidung von Schwefel. — Löst sich in verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure, unter Entwicklung von reinem, völlig durch Kali verschluckbaren Hydrothiongas und ohne Abscheidung von Schwefel. **BERZELIUS**. — Wasserdampf, über das glühende Schwefeleisen geleitet, verwandelt es unter Entwicklung von viel Wasserstoff- und Hydrothion-Gas in eine schwarze, zum Theil magnetische Masse. Das Wasser bildet mit dem Schwefeleisen Hydrothion und Eisenoxydul, welches dann durch weitere Wasserzersetzung Wasserstoffgas und Eisenoxydoxydul bildet; doch ist selbst nach 3stündigem Glühen nicht aller Schwefel entwickelt. **REGNAULT** (*Ann. Chim. Phys.* 62, 379). — Chlorgas zersetzt nicht das kalte, aber leicht das erwärmte Schwefeleisen in Chlorschwefel und sich sublimirendes Aenderthalbchloreisen. **H. ROSE** (*Pogg.* 42, 540). — Das Schwefeleisen schmilzt mit der ein- bis zwei-fachen Menge von kohlen-saurem Natron oder Kali bei schwacher Glühhitze zu einer schwarzen, krystallischen, sehr magnetischen Masse, aus welcher Wasser Schwefel-Natrium oder -Kalium mit einer

**Spur Schwefelsäure zieht.** Wahrscheinlich entsteht, unter Abscheidung von Eisenoxydul, eine Verbindung von Schwefelnatrium mit Schwefeleisen. 43 Th. (1 At.) Schwefeleisen, mit 53 Th. (1 At.) trockenem kohlensauren Natron im Kohlentiegel weissgeglüht, liefern 21 Th. Gusseisen und eine schwarze blättrige Schlacke. Eben so verhalten sich Baryt und Kalk, nur hindert die Dickflüssigkeit der Schlacke die Vereinigung des Eisens. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 31, 170). — Beim Schmelzen mit der 30fachen Menge Bleioxyd entsteht, unter Entwicklung allen Schwefels in Gestalt schwefliger Säure und Abscheidung metallischen Bleis, ein geschmolzenes Gemisch von Eisenoxydul und Bleioxyd. 1 Th. Schwefeleisen mit 5 Glätte kommt unter Kochen und Rauchen in teigigen Fluss, und gesteht beim Erkalten zu einer metallisch grauen, homogenen, sehr magnetischen Schlacke, Schwefeleisen und Schwefelblei haltend. — Bei 10 Th. Bleiglätte wird das Gemisch unter starkem Aufblähen sehr flüssig und liefert 3,6 Th. Blei nebst einer metallisch schwarzen, magnetischen Schlacke. — Bei 25 Th. Glätte erhält man 8,7 Th. Blei und eine dichte, glasige, rothe, durchsichtige Schlacke. — Bei 30 Th. Blei scheiden sich 7 Th. ziemlich reines Blei ab; und die Schlacke, vom Ansehen der vorigen, hält kein Schwefelmetall mehr. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 39, 255).

**Gewässertes Einfachschwefeleisen oder Hydrothion-Eisenoxydul.** — 1. Hydrothion-Alkalien bilden mit Eisenoxydulsalzen einen schwarzen, flockigen Niederschlag. — 2. 27 Th. Eisenfeile, mit 16 Schwefelpulver und mit Wasser zu einem Brei gemacht, werden bei abgehaltener Luft, unter starker Wärmeentwicklung, zu einer schwarzen Masse; in der Wärme schneller. — 3. Eisenfeile entwickelt mit Hydrothionwasser fast schwefelsfreies Wasserstoffgas und färbt sich schwarz; ein Theil des erzeugten Hydrothion-Eisenoxyduls löst sich im Wasser auf. VAUQUELIN. — Die schwarze Verbindung oxydirt sich rasch an der Luft zu Wasser, Eisenoxyd und Schwefel oder Schwefelsäure, und zwar, selbst wenn sie erst nach mehreren Wochen an die Luft gebracht wird, unter einer Wärmeentwicklung, die bei grossen Massen bis zur Entzündung steigt. *Künstliche Vulkane von Lemery* durch Vergraben eines breiartigen Gemenges von mehreren Pfunden Eisenfeile mit  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Schwefelblumen und mit Wasser unter die Erde. Sie fällt aus den Salzen des Kadmiums, Bleis, Kupfers und Silbers Schwefelmetall. ANTHON. — Sie löst sich viel rascher, als das trockne Schwefeleisen, unter stürmischer Hydrothionentwicklung, in verdünnten Säuren. — Sie löst sich in geringer Menge in Wasser (besonders in heissem, BERZELIUS) mit dunkelgrüner Farbe und Tintengeschmack. VAUQUELIN (*Scher. J.* 6, 63; auch *Gill.* 9, 49). Hydrothion und Hydrothion-Ammoniak im Wasser hindern die Lösung, oder das bereits in reinem Wasser gelöste setzt sich beim Zufügen von Hydrothion-Ammoniak und Erwärmen ab. BERZELIUS. Nach späteren Untersuchungen von VAUQUELIN (*J. Pharm.* 13, 266) erhält man bei 24stündigem Hinstellen von Eisenfeile mit Hydrothionwasser im verschlossenen Gefässe und Filtriren eine farblose, sich an der Luft schnell schwärzende Lösung. Nach O. HENRY (*J. Pharm.* 24, 118) bleibt auch beim Fällen

von Eisenvitriol mit überschüssigem wässrigen Schwefelcalcium ein wenig Eisen in der Flüssigkeit.

Der schwarze Koth in der Tiefe der Gossen hält gewässertes Schwefeleisen, wohl durch Verfaulen organischer Stoffe in Berührung mit dem Eisenoxyd erdiger Stoffe erzeugt, und verdankt demselben die schwarze Farbe und den besondern Geruch. Er verliert daher an der Luft Farbe und Geruch, und gleicht dann gewöhnlicher Ackererde; mit Salzsäure entwickelt er reichlich Hydrothion; an kochendes Kali tritt er, neben organischer Materie, Hydrothion ab. Auch die schwarze Färbung des Schlammes in Abtritten, Gräben, Teichen und Morästen und des Sandes zwischen dem Pflaster [auch der Faeces nach dem Gebrauch von Eisenmitteln] ist von gewässertem Schwefeleisen abzuleiten. BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* 50, 213).

**D. Achtsiebtel-Schwefel-Eisen.** — Findet sich natürlich als *Magnetkies*. Dieser ist nach Fig. 132, 135, 136, 137, 138 u. a. zum 6gliedrigen System gehörenden Gestalten krystallisirt; p : r (Fig. 132) = 102° 13'; p : r (Fig. 136) = 105°; spaltbar nach p. Härter, als Kalkspath; von 4,5 bis 4,7 spec. Gew.; spröde; von muschligem Bruche; speigelt ins Tombackbraune; von grauschwarzem Pulver; retractorisch, und oft auch attractorisch. — Verliert nach BERZELIUS beim Glühen, bei abgehaltener Luft, keinen Schwefel. Schmilzt auf der Kohle vor dem Löthrohr zu einer grauschwarzen, sehr magnetischen Kugel. Verwandelt sich, im feingepulverten Zustande geröstet, in reines Eisenoxyd. Verliert beim Glühen in einem Strom Wasserstoffgas so viel Schwefel, dass Einfachschwefeleisen bleibt. (Dasselbe fand PLATTNER, *Pogg.* 47, 369). Tritt auch an kochende Kalilauge den überschüssigen Schwefel ab, während eine dem gewässerten Einfachschwefeleisen ähnliche Masse bleibt. Graf SCHAFFGOTSCH (*Pogg.* 50, 533). Verliert beim Weissglühen im Kohlentiegel nur langsam an Gewicht. Zeigt dieselben Zersetzungen, wie das Einfachschwefeleisen, nur dass sich beim Auflösen in verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure nicht bloß Hydrothiongas entwickelt, sondern auch Schwefel als Pulver abscheidet. STROMMEYER. Der abgeschiedene Schwefel ist dunkelgrau, weil er unzersetztes Schwefeleisen hält. SCHAFFGOTSCH.

Dieselbe Verbindung, und nicht Einfachschwefeleisen, bildet sich nach BERZELIUS beim Glühen von Eisen oder Hammerschlag mit überschüssigem Schwefel, beim Glühen von Schwefelkies, und beim Glühen von Achtel- und Halb-Schwefeleisen mit Hydrothiongas. — Die künstliche Verbindung ist bräunlich speigelt und retractorisch, und kann nach HATCHETT (*Gilb.* 25, 58) auch attractorisch gemacht werden.

	Magnetkies.		SCHAFFG.	H. ROSE.	STROMMEYER.
			Bodenmais.		Treseburg.
7 Fe	189	59,62	60,59	60,95	59,85
8 S	128	40,38	39,41	39,05	40,15
6 FeS, FeS <sup>2</sup>	317	100,00	100,00	100,00	100,00
	PLATTNER.		STROMMEYER.		
	Fahlun.	Brasillen.	Barèges.		
Fe	59,72	58,64	58,37		
S	40,22	40,43	41,63		
	99,94	100,07	100,00		

Analysen von Magnetkies, in welchem ein kleiner Theil des Eisens durch Nickel vertreten ist, s. bei Th. SCHREYER (*Pogg.* 58, 318) und BERZELIUS (*Jahresber.* 21, 2, 184).

**E. Anderthalb-Schwefel-Eisen.** — 1. Einfachschwefeleisen wird, mit Schwefel gemengt, sehr schwach rothgeglüht, bis der überschüssige Schwefel entwichen ist. PROUST (*Scher.* J. 10, 54; auch *Gilb.* 25, 44). BUCHOLZ u. GEHLEN (*N. Gehl.* 9, 291).

— 2. Man leitet über Eisenoxyd, welches nicht über 100° erhitzt ist, so lange Hydrothiongas, als noch Wasser erzeugt wird. Die Umwandlung geht ohne alle Aenderung der Gestalt vor sich; das künstliche Eisenoxydhydrat wird schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, unter schwacher Wärmeentwicklung, und nur gegen das Ende der Zersetzung hat man durch Erwärmen im Wasserbade nachzuhelfen, worauf durch Erhitzen im Vacuum die Feuchtigkeit entfernt wird. **BERZELIUS.** — Grünlich, **PROUST**; gelbgrau, **BUCHOLZ** u. **GEHLEN**, **BERZELIUS**; wird unter dem Polirstahl glänzender, und bei gelindem Erwärmen im luftleeren Raume glänzender und gelber. **BERZELIUS.** Nach **PROUST** magnetisch, nach **BERZELIUS** nicht.

			<b>PROUST.</b>	<b>BUCHOLZ u. GEHLEN.</b>
8Fe	54	52,84	52,64	52,64 bis 52,07
8S,	48	47,06	47,86	47,36 + 47,98
FeS <sub>2</sub>	102	100,00	100,00	100,00 100,00

Wird durch stärkeres Glühen, unter Verlust von Schwefel, zu Achtsiebertelschwefeleisen. Hält sich im trocknen Zustande an der Luft, oxydirt sich, im noch feuchten, wie es aus Eisenoxydhydrat und Hydrothion bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wird, in einigen Stunden vollständig zu einem Gemenge von Eisenoxyd und Schwefel. Wird durch verdünnte Salz- oder Schwefel-Säure in Hydrothion, in Eisenoxydsalz und in Zweifachschwefeleisen zersetzt, welches letztere noch die Form des Anderthalbschwefeleisens hat, aber, so lange es noch feucht ist, zu dem zartesten Pulver zerdrückt werden kann. **BERZELIUS.**

*Gewässertes Anderthalbschwefeleisen oder Hydrothion-Eisenoxyd.* — Man tröpfelt ein wässriges Eisenoxydsalz in überschüssiges Hydrothion-Alkali. Im umgekehrten Falle bildet sich zuerst, unter Abscheidung von Schwefel, ein Eisenoxydsalz, aus welchem mehr Hydrothion-Alkali Hydrothion-Eisenoxydul fällt. — Schwarzer Niederschlag, sich schnell an der Luft oxydierend. **BERZELIUS.**

**F. Zweifach-Schwefel-Eisen.** — Findet sich in der Natur als *Schwefelkies* oder *Eisenkies* und als *Strahlkies*, *Wasserkies* oder *Speerkies*. — Schwefelkies oder Strahlkies entsteht oft bei Einwirkung organischer Stoffe auf Wasser, welches Eisen nebst schwefelsauren Salzen gelöst enthält: Auf einer mit *Erica* bewachsenen Sandhaide hatten sich in der nach Hydrothion riechenden Wurzelschicht an Stücke von *Arundo Phragmites* stahlgraue Blättchen und Rinden eines nicht in verdünnter Salzsäure löslichen Schwefeleisens abgesetzt. **MEINKCKE** (*Schw.* 38, 56). — **LINK** fand Schwefelkies im Schlamme der Teiche. — Nach **BAKEWELL** überzogen sich Reste von Mäusen, unter einer Eisen- vitriollösung in einer Flasche aufbewahrt, mit kleinen Schwefelkieskrystallen. — Die heiße Quelle von Chaudesaignes, neben schwefelsaurem Natron und andern Salzen nur eine Spur Eisen haltend, setzte im [hölzernen?] Ableitungscanal Schwefelkies ab. **LONGCHAMP** (*Ann. Chim. Phys.* 32, 294). — Beim Graben in der Nähe der Röndorfer Stahlquelle, welche saures kohlen-saures Eisenoxydul und schwefelsaures Natron hält, zeigte sich der Moorboden und das Quarzgeschiebe mit Schwefelkies überzogen. **NÖGGERATH** u. **BISCHOF** (*Pogg.* 38, 407). — Einen ähnlichen Fall beschreibt **GILBERT** (*Gibb.* 74, 206). — Beim frischen Fassen eines Eisensäuerlings, der aus einem hohlen Baumstamm hervor-

quoll, fand sich viel schwarzgelber Schwefelkies, welcher im Innern einen Pflanzentheil enthielt, übrigens 44,78 Eisen auf 55,22 Schwefel haltend. — Bei 3jährigem Aufbewahren vom mit wenig Zucker versetztem Brohler Mineralwasser, welches sehr kleine Mengen von schwefelsaurem Natron und Eisen hält, in verschlossenem Krügen fand sich in dem nach Hydrothion riechenden Wasser ein schwarzes Pulver, welches Andernthalbschwefeleisen nebst freiem Schwefel zu enthalten schien. Auf ähnliche Weise scheint sich der Strahlkies in der Schwarz- und Braun-Kohle zu bilden. BISCNOR (*Schw.* 64, 377).

**Darstellung.** 1. Man setzt Eisenoxyd, Eisenoxydul, Eisenoxydhydrat oder kohlensaures Eisenoxydul, sie seien künstlich oder natürlich, in Pulver, oder in Krystallen, bei einer über  $100^{\circ}$ , aber nicht bis zum Glühen gehenden Hitze, einem Strom von Hydrothiongas aus, so lange die Masse noch an Gewicht zunimmt. Im Anfang ist die Einwirkung so stark, dass Wasserdampf und schwefligsaures und Wasserstoff-Gas entwickelt wird, und es bilden sich zuerst niedere Schwefelverbindungen des Eisens, die dann mehr Schwefel unter Abscheidung von Wasserstoffgas aufnehmen. Das erzeugte Schwefeleisen hat noch die krystallische Form, die das angewandte Oxyd besaß, mit demselben Glanze der Flächen und denselben Blätterdurchgängen. **BERZELIUS.** — 2. Die niederen Schwefelungsstufen des Eisens werden durch Erhitzen in Hydrothiongas ebenfalls auf diese höchste gebracht. **BERZELIUS.** — 3. Ein inniges Gemenge von 2 Th. Einfachschwefeleisen und 1 Schwefel, in einer Retorte nicht bis zum Glühen erhitzt, lässt Zweifachschwefeleisen als voluminoses, dunkelgelbes, nicht magnetisches, nicht durch Salzsäure angreifbares Metallpulver. **BERZELIUS.** — 4. Bei sehr langsamem Erhitzen eines innigen Gemenges von Eisenoxyd, Schwefel und Salmiak nur etwas über die Temperatur, bei welcher der Salmiak verdampft, erhält man im Rückstande kleine, messinggelbe Oktaeder und Würfel, durch Schlämmen vom übrigen Pulver zu trennen. **WÖHLER** (*Pogg.* 37, 238). — 5. Bei der Sublimation von Salmiak, der schwefelsaures Ammoniak beigemengt enthält, in mit Thon beschlagenen eisernen Gefäßen bei dunkler Glühhitze bilden sich an den, mit Chloreisen durchdrungenen Thonwandungen Oktaeder und Würfel von Schwefelkies. **LOWE** (*J. pr. Chem.* 6, 98).

Der Schwefelkies zeigt die zum regulären System gehörenden Gestalten, *Fig.* 1, 2, 4, 6, 11, 18, 19, 20 u. viele andere. Am Stahl Funken gebend; von 4,9 bis 5,1 spec. Gew.; von muschligem Bruche; speisgelb. — Die Krystalle des Wasserkieses gehören zum 2 u. 2gliedrigen System. *Fig.* 54, 61 u. a. Gestalten;  $u : u' \text{ (Fig. 54) } = 73^{\circ} 24'$ ;  $u' : u \text{ (Fig. 61) } = 106^{\circ} 36'$ ;  $l : l' = 32^{\circ} 12'$ ; spaltbar nach  $u$  und  $u'$ , weniger nach  $p$ . **HADY.** Spec. Gew. 4,6 bis 4,8; härter als Feldspath. Grünlichgelbgrau ins Stahlgraue, von grüngrauem Pulver. — Alles Zweifachschwefeleisen ist nicht magnetisch.

		Schwefelkies.				Strahlkies.	
		BERZELIUS.	HATCHETT.	GUMNIVEAU.	OLÉ. ZELIUS.	BUCH- BERZELIUS.	
Fe	97 45,76..	46,08	45,7 bis 47,8	46,6 bis 47,24	49	45,07	
S	33 54,23..	53,92	54,3 » 52,3	53,4 » 52,76	51	53,35	
						Mn	0,70
						SiO <sub>2</sub>	0,80
FeS <sup>2</sup>	59 100,00	100,00	100,0	100,0	100,0	100	99,92

Das Zweifachschwefeleisen, bei abgehaltener Luft schwächer gegläht, geht unter Verlust von Schwefel in Achtsiebentelschwefeleisen über; bei heftigem Glühen lässt es Einfachschwefeleisen. Die Hitze kann geringer sein, wenn man Wasserstoffgas darüber leitet, wiewohl dieses hierbei kein Hydrothiongas bildet, sondern bloß wie jede andere Gasart [durch Adhäsion] zu wirken scheint. H. ROSE (*Pogg.* 5, 588). — Der Rückstand hat die Form und Farbe, aber ein größeres Volum als der angewandte Schwefelkies, ist matt, zeigt überall Ausschmelzungen und lässt sich mit dem Finger zerdrücken. PROUST (*Scher. J.* 9, 378). — Beim Glühen mit Kohle liefert es Schwefelkohlenstoff. — Bei einer Hitze, bei der es noch keinen Schwefel entwickelt, gibt es in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas Phosphoreisen und Hydrothion (III, 210). — Beim Erhitzen an der Luft liefert es schweflige Säure und schwefelsaures Eisenoxydul, oder bei stärkerem schweflige Säure und basisch-schwefelsaures Eisenoxyd.

Wird in der Glühhitze unter Verlust von Schwefel, bei abgehaltener Luft, entweder zu Einfach- oder zu Achtsiebentel-Schwefeleisen; bei Luftzutritt zu schwefliger Säure und zu schwefelsaurem Eisenoxydul. Es wird durch Salpetersäure oder Salpetersalzsäure in Eisenoxyd, Schwefelsäure und Schwefel zersetzt. Es widersteht der Einwirkung der Salzsäure und der verdünnten Schwefel-Säure. — Der Schwefelkies braucht sein 50faches Gewicht Bleioxyd, wenn beim Schmelzen, welches leicht erfolgt, aller Schwefel als schweflige Säure verflüchtigt werden soll. Bei 6 Th. Bleiglätte auf 1 Schwefelkies erhält man 2 Schichten; die untere, stärkere ist ein Schwefelblei mit überschüssigem Blei; die obere ist ein bleigraues, magnetisches Gemisch von Schwefelblei, Schwefeleisen und Metalloxyden. — Bei 12,5 Th. Glätte erhält man 3,5 Th., durch Gehalt an 1 Proc. Schwefel und wenig Eisen etwas sprödes Blei und eine schwarze undurchsichtige glasige Schlacke. — Bei 20 Th. Glätte entstehen dieselben Producte; das ebenfalls etwas spröde Blei beträgt 4 Th. — Bei 30 Th. Glätte erhält man 4,55, bei 40 Th. Glätte 5,48 und bei 50 Th. Glätte 8,6 Th. Blei, neben einem durchsichtigen rothen Glase. Bei mehr als 50 Th. Glätte erhält man auch nur 8,6 Th. Blei. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 39, 258).

Der meiste Schwefelkies und der gut krystallisirte Strahlkies hält sich auch an feuchter Luft. Aber manche Krystalle von goldhaltigem Schwefelkies zeigen sich in Eisenoxydhydrat verwandelt; und sehr viel Strahlkies bedeckt sich schnell mit ausgewittertem Eisenvitriol. — Die Verwitterung zeigt sich nur am verwirrt krystallisirten Strahlkies, sofern dieser Einfachschwefeleisen beigemengt enthält. Nur dieses wird durch die Berührung mit dem elektronegativeren Zweifachschwefeleisen zum Verwit-

tern galvanisch disponirt. Daher enthält der auswitternde Eisenvitriol nur 1 At. Schwefelsäure, und setzt, in Wasser gelöst, an der Luft Ocher ab, während er 2 At. Säure enthalten müßte, wenn er aus dem Zweifachschwefeleisen erzeugt würde. Dieses bleibt ganz unverändert, wird durch die Vitriolkrystalle auseinandergetrieben und zeigt, nach dem Auswaschen mit Wasser, auch keinen freien Schwefel beigemengt. Eine schon in 12 Stunden verwitternde und sich in 4 Tagen durch Krystallbildung aufs 10fache ausdehnende Masse läßt sich künstlich darstellen, wenn man die Verwandlung eines Eisenoxyds in Zweifachschwefeleisen durch Hydrothion nicht bis zum Ende führt, so dass niedrigere Schwefelungsstufen beigemengt bleiben. Auf dieselbe Weise erklärt es sich, warum der Schwefelkies durch unvollkommenes Ausglühen, wobei nur ein Theil des Zweifachschwefeleisens in Einfachschwefeleisen verwandelt wird, zum Verwittern geneigt gemacht wird. BERZELIUS. — FOURNET (*Ann. Chim. Phys.* 55, 256) leitet die Verwitterbarkeit des Strahlkieses davon ab, dass er sich in einem gezwungenen Zustande der Aggregation befinde. — Der aus Strahlkies von Schriesheim ausgewitterte Vitriol, mit Wasser ausgezogen, lieferte mir eine, sich durch wenig Kali, so wie durch längeres Aussetzen an die Luft durchaus nicht trübende Lösung, und der gewaschene Rückstand zeigte Gehalt an freiem Schwefel, in gelben Punkten erkennbar, und durch kochendes Kali ausziehbar. vgl. auch H. ROSK (III, 231). — Da das Verwittern des Schwefeleisens mit Wärmeentwicklung verknüpft ist, so erklärt sich hieraus die Entzündung der Steinkohlen, wenn sie Strahlkies halten und in größeren Massen (in oder außerhalb des Bergwerks) der Luft und Feuchtigkeit dargeboten werden. BERZELIUS.

G. *Schwefel-Eisenoxydul?* — Durch, nicht bis zum Glühen gehendes, Erhitzen des Eisenoxyds mit Schwefelpulver, bis sich kein schwefligsaures Gas mehr entwickelt. — Kastanienbraunes, vom Magnet anziehbares Pulver. — Löst sich nur schwierig in Salzsäure unter Fällung von Schwefel und ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas auf. Entzündet sich an der Luft unter der Rothglühhitze, verbrennt wie Zunder, und verwandelt sich dabei gänzlich in Eisenoxyd. BERZELIUS.

H. *Unterschwefligsaures Eisenoxydul.* — Eisen löst sich bei abgehaltener Luft in wässriger schwefliger Säure ohne Gasentwicklung als schwefligsaures und unterschwefligsaures Eisenoxydul.  $2\text{Fe} + 3\text{SO}_2 = \text{FeO}, \text{SO}_2 + \text{FeO}, \text{S}^2\text{O}_2$ . Das Eisen wird dabei sogleich schwarz und spröde durch Aufnahme von Schwefel. BERTHOLLET (*Ann. Chim.* 2, 58). Das Eisen löst sich völlig, bis auf, von Unreinigkeiten desselben herrührende schwarze Flocken. FORDOS u. GÉLIS (*N. J. Pharm.* 4, 333). Die schweflige Säure wird beim Einwirken auf das Eisen anfangs braun, dann gelb, dann, unter Fällung von Schwefel, wasserhell; dabei entwickelt sie kein Hydrothion; aber während sie gelb ist, enthält sie etwas, und schwärzt daher eingetauchtes Bleizuckerpapier. Die erhaltene Lösung bräunt sich beim Erwärmen und gibt einen röthlichen Niederschlag; bei Zusatz von Salzsäure entwickelt sie schweflige Säure unter Fällung von Schwefel; mit Alkalien und Einfachcyaneisenkalium gibt sie einen weissen Niederschlag; mit Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxyd-Salzen einen schwarzen, welcher Quecksilberkügelchen hält; und mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, sich schwärzenden. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 8, 102). — Wandte man sehr concentrirte schweflige Säure an, so schießt ein Theil des schwefligsauren Eisenoxyduls in einigen Tagen von selbst an, in weissen oder grünweissen Krystallen, BERTHOLLET, A. VOGEL; durch Abdampfen und Erkalten der Lösung bei abgehaltener Luft wird das meiste schwefligsaure Eisenoxydul krystallisch abgeschieden, und die Mutterlauge



liefert, bei sorgfältig abgehaltener Luft im Vacuum verdunstet, Krystalle des unterschwefligsauren Salzes, die jedoch leicht mit Schwefel und Eisenvitriol verunreinigt sind. So wie nämlich die Luft auf die, das unterschwefligsaure Eisenoxydul haltende, farblose Mutterlauge einwirkt, färbt sich diese gelb, durch Bildung von unterschwefligsaurem Eisenoxyd. Bei nachherigem Verdunsten, selbst bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum, verwandelt das Eisenoxyd die unterschweflige Säure in Tiefschwefelsäure ( $\text{Fe}^2\text{O}^3 + 2\text{S}^2\text{O}^2 = 2\text{FeO} + \text{S}^4\text{O}^5$ ), und das so erzeugte tiefschwefelsaure Eisenoxydul zerfällt bei weiterem Verdunsten in Schwefel, schweflige Säure und Eisenvitriol. ( $\text{FeO}, \text{S}^4\text{O}^5 = \text{FeO}, \text{SO}^2 + \text{SO}^2 + 2\text{S}$ ). FORDOS u. GÉLIS. — Durch Fällen des Eisenvitriols mit unterschwefligsaurem Baryt, und Verdunsten des Filtrats, erhält man grüne Krystalle, mit einem basischen Eisenoxysalz gemengt. RAMMELSBERG (Pogg. 56, 806).

Von diesem löslichen Salze ist noch ein unlösliches, vielleicht basisches, zu unterscheiden: Stellt man Drehspäne von Stahl (Eisen thut wohl dasselbe) mit gesättigter wässriger schwefliger Säure in einem verschlossenen Gefässe 14 Tage lang hin, giest die wasserhelle Flüssigkeit ab, und wäscht die schwarzen Stahlspäne mit Wasser, so zeigen sich auf denselben kleine, durchscheinende, grünweifse Oktaeder. Dieselben entwickeln beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, schweflige Säure nebst etwas Schwefel; sie werden an der Luft undurchsichtig, dann rostfarbig. Sie geben mit concentrirter Salzsäure unter heftigem Aufbrausen schwefligsaures Gas, und eine gelbe Lösung, aus welcher sich Schwefel absetzt; ihr Pulver schwärzt sich beim Befeuchten mit Silberlösung; sie lösen sich nicht in Wasser, und selbst kochendes nimmt keine Spur Eisen auf; wässrige schweflige Säure löst sie langsam. A. VOGEL.

**I. Schwefligsaures Eisenoxydul.** — Die bei abgehaltener Luft erhaltene Lösung des Eisens in wässriger schwefliger Säure (welche zugleich unterschwefligsaures Eisenoxydul hält [s. o.]) setzt sogleich, oder bei abgehaltener Luft verdunstet, zuerst Krystalle von schwefligsaurem Eisenoxydul ab. BERTHOLLET. Man verdunste im Vacuum, presse die erzeugten Krystalle zwischen Fließpapier und trockne sie im Vacuum. FORDOS u. GÉLIS. — Farblose Krystalle, BERTHOLLET; blassgrüne Krystalle oder weifses Pulver, FORDOS u. GÉLIS. — In einer Glasröhre erhitzt, entwickeln sie schweflige Säure und Wasser, und lassen einen schwarzen Rückstand. Noch feucht oxydiren sie sich an der Luft. Sie lösen sich sehr wenig in reinem Wasser, leicht in wässriger schwefliger Säure. Diese Lösung färbt sich an der Luft bald dunkelroth. FORDOS u. GÉLIS.

Krystallisirt. Berechnung nach FORDOS u. GÉLIS.

FeO	35	37,33
SO <sup>2</sup>	32	34,04
3HO	27	28,73
FeO, SO <sup>2</sup> + 3Aq	94	100,00

**K. Schwefligsaures Eisenoxyd.** — Frischgefälltes Eisenoxydhydrat löst sich leicht in wässriger schwefliger Säure, aber die anfangs rothe Lösung entfärbt sich rasch durch Bildung von schwefelsaurem Eisenoxydul. Das trockne Hydrat löst sich nur wenig in kalter Säure, in erhitzter zwar reichlich, aber zu schwefelsaurem Eisenoxydul. — 2. Schwefligsaure Alkalien färben die Eisenoxysalze auch bei grosser Verdünnung satt

roth; aber das Gemisch entfärbt sich bei gewöhnlicher Temperatur bald; beim Erhitzen sogleich. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 50, 370; *N. Ann. Chim. Phys.* 7, 78).

**L. Unterschwefelsaures Eisenoxydul.** — Man fällt Eisenvitriollösung durch die genau entsprechende Menge von unterschwefelsaurem Baryt, und lässt das Filtrat zuerst bei gelinder Wärme, dann freiwillig zum Krystallisiren verdunsten. — Schief rhombische Säulen, von der Farbe und dem Geschmacke des Eisenvitriols. Sie bräunen sich etwas an der Luft durch Oxydation, ohne weitere Veränderung. Beim behutsamen Erhitzen lassen sie 49,05 Proc. trocknen Eisenvitriol. Sehr leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich; beim Kochen der wässrigen Lösung geht das Salz in Eisenvitriol über. HEEREN.

	Krystallisirt.		HEEREN.
FeO	35	23,03	22,91
S <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	72	47,37	47,05
5HO	45	29,60	30,04
FeO, S <sup>2</sup> O <sup>5</sup> + 5Aq	152	100,00	100,00

**M. Unterschwefelsaures Eisenoxyd.** — Achtel. — Wässrige Unterschwefelsäure löst nur sehr wenig frischgefälltes Eisenoxydhydrat auf; vereinigt sich jedoch mit demselben zu einem braunrothen, sehr zarten, leicht suspendirbaren Pulver, welches zu einer spröden braunen Masse von muschligen Bruche austrocknet. Sie ist nicht in Wasser und Weingeist, sehr schwer in Unterschwefelsäure, leicht in Salzsäure löslich. HEEREN.

			HEEREN.
8Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	624	71,23	69,99
S <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	72	8,29	8,25
20HO	180	20,55	21,76
8Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , S <sup>2</sup> O <sup>5</sup> + 20Aq	876	100,00	100,00

**N. Schwefelsaures Eisenoxydul.** — Eisenvitriol, grüner Vitriol, Kupferwasser. — Bildet sich in Schwefeleisen enthaltenden Gruben und theilt sich dem Grubenwasser mit. — Verdünnte Schwefelsäure löst das Eisen unter Wasserstoffgasentbindung auf; Vitriolöl löst es in der Kälte nur langsam, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, in der Hitze schneller, unter Entwicklung von schwefligsaurem Gas. Feuchtes oder erhitztes Schwefeleisen verwandelt sich an der Luft in Eisenvitriol (III, 215 u. 220). — Das krystallisirte Salz wird im Kleinen bereitet durch Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure, Filtriren, Abdampfen und Krystallisiren. Im Großen, unreiner, durch Verwitternlassen oder durch Rösten und Verwitternlassen des natürlichen Schwefeleisens, Auslaugen mit Wasser, Abdampfen der Lauge, Klären und Erkalten. Schlägt man aus Grubenwasser, welches Kupfervitriol enthält, das Kupfer durch Eisen nieder, so erhält man eine verdünnte Eisenvitriollösung, welche durch Gradiren, dann durch Abdampfen zum Krystallisiren gebracht wird. — Der käufliche Vitriol von Fahlun, Dylta und aus England ist aus einer sauren Lösung krystallisirt, hält wenig schwefelsaures Eisen-

oxyd, ist grünblau, und oft mit weißem oder gelbem Pulver bedeckt; der deutsche ist aus einer neutraleren Lösung krystallisirt, hält wenig Oxydsalz, und erscheint trübe, schmutzig-grün und trocken; der Moskauer ist aus einer Lauge krystallisirt, die viel Oxydsalz hält, daher hiermit gemengt, grasgrün, von fettigem Ansehen, weil er feucht bleibt, und Lackmus stark röthend. **BONSDORFF.** — Aufser schwefelsaurem Eisenoxyd kann der käufliche Vitriol Kupferoxyd, Zinkoxyd, Zinnoxid, Manganoxydul, Alaunerde, Bittererde oder Kalk im schwefelsauren Zustande und auch arsenige Säure enthalten. — Durch Digestion der mit wenig Schwefelsäure versetzten wässrigen Lösung bei abgehaltener Luft mit Eisen wird er vom Kupfer- und Eisen-Oxyd befreit; durch Sättigung der Lösung mit Hydrothion, 2tägiges Hinstellen in verschlossenen Gefäßen, Erwärmen und Filtriren vom Arsen, Kupfer und Zinn.

Da das schwefelsaure Eisenoxydul den Sauerstoff der Luft so begierig anzieht, so mischt sich den Krystallen leicht schwefelsaures Eisenoxyd bei. Nach folgenden Weisen erhält man oxydfreien Vitriol: 1. Man sättigt verdünnte Schwefelsäure mit Eisen, kocht die Flüssigkeit noch einige Zeit in einem enghalsigen Kolben mit Eisenfelle bis zum Krystallisirpunct ein, und seiht sie durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter in eine, mit wenig, verdünnter Schwefelsäure ausgeschwenkte Schale. Die Schwefelsäure hindert die Trübung des Filtrats. Der sehr enge Schnabel des Trichters muss bis auf den Boden der Schale reichen. Man lässt die gebildeten Krystalle auf einem Trichter abtröpfeln, rollt sie zwischen Fließpapier hin und her, bis es nicht mehr feucht wird, und trocknet sie auf Papier bei höchstens 30°. Gut getrocknet halten sich die Krystalle lange an trockner Luft, und ziemlich lange an feuchter. v. **BONSDORFF** (*Pogg.* 31, 61). — 2. Man löst 200 Th. Eisenfelle in 2400 Th. Wasser, welchem nach und nach 300 Th. Vitriolöl zugefügt werden, dampft die Flüssigkeit im gusselernen Kessel bis zum Krystallisirpunct ein, versetzt sie mit 15 Th. Vitriolöl, filtrirt heiß, kühlt ab, zerdrückt sogleich die erhaltenen Krystalle, wäscht sie mit Weingeist und trocknet das blauweiße Pulver schnell zwischen Fließpapier. **GIESLER** (*N. Br. Arch.* 27, 193). — 3. Man lässt guten Eisenvitriol aus Schwefelsäure-haltendem Wasser krystallisiren, kocht 500 Th. der erhaltenen Krystalle einige Augenblicke mit 550 Th. Wasser und 8 Th. Eisendrehspänen, und filtrirt die Lösung kochend in ein Gefäß, welches ein beständig umzurührendes Gemisch von 275 Th. Weingeist von 36° B. und 8 Th. Vitriolöl hält. Nach dem Erkalten gießt man die Mutterlauge von den kleinen Krystallen ab, lässt diese auf Leinen abtröpfeln, und trocknet sie zwischen öfters erneuertem Fließpapier. Der Weingeist behält alles Oxydsalz, durch die freie Schwefelsäure löslicher gemacht, gelöst. Die Krystalle haben den vollen Wassergehalt. **BERTHELOT** (*J. Pharm.* 25, 206).

Durch Erhitzen der Krystalle bei abgehaltener Luft erhält man das *wasserfreie Salz* als ein weißes, herbes Pulver. — Dasselbe verwandelt sich, in der Retorte erhitzt, unter Entwicklung schwefligsauren Gases, in eine Verbindung von 1 At. Eisenoxyd und 1 At. Schwefelsäure,  $2(\text{FeO}, \text{SO}_3) = \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3 + \text{SO}_2$ ; letztere entwickelt sich dann beim stärkeren Glühen, unter Rücklassung des rothen Oxyds, theils unzersetzt und in stark abgekühlter Vorlage zu wasserfreier Säure verdichtbar, theils als ein Gemenge von 1 Maafs Sauerstoffgas auf 2 M. schwefligsaures. **Bussy.** — An der Luft, unter Umrühren mäßig erhitzt, wird es, indem das Oxydul ihren Sauerstoff aufnimmt, zu gelbbraunem *gebrannten* oder *calcinirten Eisenvitriol*, in welchem 1 At. Eisenoxyd und 2 Schwefelsäure enthalten sind. Die völlige Umwandlung in Oxydsalz ist nicht möglich; sobald sich alles Oxydul im

Oxyd verwandelt, entwickelt sich zugleich Schwefelsäure und es bleibt Kolkothar. WALTJ. (*Repert.* 41, 428). Bei gelindem Glühen mit Kohle in einer Retorte entwickelt der trockne Eisenvitriol ungefähr 78 Maafs schwefligsaures Gas gegen 22 M. kohlen-saures, und lässt Eisenoxyd, frei von Schwefeleisen. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 63, 433; auch *J. pr. Chem.* 11, 67).

			BERZELIUS.	WENZEL.
FeO	35	46,66 ..	47,07	42,17
SO <sub>3</sub>	40	53,33 ..	52,93	57,83
FeO, SO <sub>3</sub>	75	100,00	100,00	100,00

Verbindungen mit Wasser. Das entwässerte Salz zieht an feuchter Luft wieder seine 7 At. Wasser an. BRANDES (*Schw.* 51, 438). — *a. Einfach-gewässert.* — Bleibt beim Erhitzen des 7fach-gewässerten Salzes bis zu 140° im Vacuum; hält 1 At. Wasser innig gebunden, verliert es aber über 280° (zwischen 200 und 300°, MITSCHERLICH, *Pogg.* 18, 152), und lässt sich davon bei behutsamem Erhitzen ohne Verlust von Säure befreien. GRAHAM (*Phil. Mag. J.* 3, 421).

*β. Zweifach-gewässert.* — Fügt man zu einer gesättigten Vitriollösung so langsam Vitriolöl, dass sie sich nicht bedeutend erhitzt, bis das Gemisch 1,33 spec. Gew. hat, und lässt dieses unter einer lufthaltenden Glocke neben Vitriolöl verdunsten, so schießt zuerst 7fach-gewässertes Salz an; wenn  $\frac{2}{3}$  der Flüssigkeit verdunstet sind, Salz mit 4 At. Wasser, hierauf anderthalb-schwefelsaures Eisenoxydul (III, 228), hierauf zweifach-gewässertes Salz als eine dunkelgrüne, krystallisch-körnige Masse. v. BONSDORFF (*Ber. über d. Versamml. d. deutschen Naturf. in Prag* 124).

*γ. Dreifach-gewässert.* — 1. Die Lösung des Vitriols in heisser Salzsäure liefert beim Erkalten theils Krystalle des 7fach-gewässerten Salzes, theils des 3fach-gewässerten. Letztere sind durchscheinend und viel blasser grün und härter, als erstere; in Wasser gelöst liefern sie wieder gewöhnlichen Vitriol. KANE (*Ann. Pharm.* 19, 7). — 2. Beim Abdampfen einer mit viel Schwefelsäure versetzten Vitriollösung erhält man dreifach-gewässertes Salz als eine weisse feste Rinde. KÜHN (*Schw.* 61, 235).

			KANE.	KÜHN.
FeO	35	34,31	33,4	34,3
SO <sub>3</sub>	40	39,22	37,4	39,0
3 H <sub>2</sub> O	27	26,47	29,2	26,7
FeO, SO <sub>3</sub> + 3 Aq	102	100,00	100,0	100,0

*δ. Vierfach-gewässert.* — 1. Nach dem unter *β* angegebenen Verfahren erhält man es in Krystallen von der grünen Farbe des Chrysopras. BONSDORFF. — 2. Es krystallisirt beim Abdampfen der Vitriollösung bei 80°, und kommt mit dem 4fach-gewässerten schwefelsauren Manganoxydul (II, 649) überein. REGNAULT (*N. Ann. Chim. Phys.* 1, 201).

*ε. Siebenfach-gewässert.* — Der gewöhnliche Eisenvitriol. — Blass grünblaue, durchsichtige, dem 2 und 1 glied-

drigen System angehörnde Krystalle. Fig. 111 u. a. Gestalten;  $i:u$  oder  $u':i = 99^\circ 2'$ ;  $u:u' = 82^\circ 20'$ ;  $i:a = 153^\circ$ ;  $i:\beta = 123^\circ 55'$ ;  $i:c = 159^\circ$ ;  $i:d = 136^\circ 10'$ ;  $i:f = 119^\circ 15'$ . WOLLASTON (Schw. 24, 102); BROOKE (Ann. Phil. 22, 120); G. ROSE (Pogg. 7, 239). Von weißem Pulver; röthet Lackmus fast gar nicht, erst bei Luftzutritt, sofern Oxydsalz entsteht. BONDORFF.

			BRUNZE- LIUS.	BERG- MAN.	KIR- WAN.	THOM- SON.	MITSCHER- LICH.
FeO	85	25,36	25,7	23	28	28,8	} 56,08
SO <sup>3</sup>	40	28,98	28,9	39	26	26,7	
7HO	63	45,66	45,4	38	46	45,0	
FeO, SO <sup>3</sup> + 7Aq	138	100,00	100,0	100	100	100,0	100,00

Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser, und lassen bei abgehaltener Luft weißes entwässertes Salz. Sie verwittern an der Luft bei 40 bis 50° durch und durch zu einer weißen Masse, BONDORFF; auch Vitriolöl und Weingeist entziehen ihnen Wasser unter weißer Färbung. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydiren und bräunen sie sich um so eher, je weniger sie getrocknet waren, je feuchter die Luft und aus einer je neutraleren Lösung sie erhalten wurden. In nicht zu feuchter Luft halten sich die Krystalle, welche aus einer etwas sauren Lösung angeschossen sind; aber in einer lufthaltigen, mit Wasser gesperrten Glocke trübt sich ihre Oberfläche in einigen Monaten gelbbraun, indem sich daselbst durch das abgesetzte Wasser etwas Salz löst; die aus einer ganz neutralen Lösung erhaltenen Krystalle färben sich an freier Luft schon in einigen Tagen schmutzig-grün, immer dunkler; unter der Wasserglocke zerfließen sie stärker, und färben sich bald braun. Das Pulver der aus einer sauren Lösung erhaltenen Krystalle färbt sich an freier Luft in einigen Wochen gelbgrün. BONDORFF.

1 Th. der Krystalle löst sich in 1,6 Th. kaltem, in 0,3 kochendem Wasser. Bei 10° in 1,64; bei 15° in 1,48; bei 24° in 0,87; bei 33° in 0,66; bei 46° in 0,44; bei 60° in 0,38; bei 84° in 0,37; bei 90° in 0,27 und bei 100° in 0,3 Th. Wasser. BRANDES u. FIEHNHABER (Br. Arch. 7, 83). — Die Lösung ist blass grünblau. Weingeist und Vitriolöl fällen daraus das weiße, zum Theil entwässerte Salz. Auch Eisessig fällt aus der Lösung das unzersetzte Salz, so dass keine Spur Eisen in der Flüssigkeit bleibt. PERROZ (Chim. molec. 346). — An der Luft trübt sich die Lösung, indem gelbbraunes halb-schwefelsaures Eisenoxyd niederfällt und dreifachsaures mit brauner Farbe gelöst bleibt.  $10(\text{FeO}, \text{SO}_3) + 5\text{O} = 2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3 + 3(\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3)$ . — Bei Zusatz von Salmiak liefert sie eine Lösung von schwefelsaurem und von salzsaurem Eisenoxydal-Ammoniak. A. VOGEL (J. pr. Chem. 2, 192)

Die Eisenvitriollösung verschluckt unter dunkelgrünbrauner Färbung Stickoxydgas, welches auf 4 At. Vitriol 1 At. beträgt. Die Lösung von 300 Th. (1 At.) trockenem Eisenvitriol verschluckt 26,5 Th. (also nicht ganz 1 At., welches 30 wiegt) Stickoxydgas. Bei überschüssiger Schwefelsäure wird dieselbe Menge Stickoxydgas und mit derselben Farbe absorbiert. PELIGOT. — Die Flüssigkeit hält schwefelsaures Eisenoxydal und Stickoxyd in

unverändertem Zustande; letzteres lässt sich im Vacuum oder durch Erhitzen wieder daraus entwickeln, jedoch tritt beim Erhitzen ein kleiner Theil des Stickoxyds Sauerstoff aus Eisenoxydul ab, so dass sich unter Stickgasentwicklung dem schwefelsauren Eisenoxydul etwas schwefelsaures Oxyd beimischt. — Bringt man die Flüssigkeit neben Chlorcalcium unter eine mit Stickoxydgas gefüllte Glocke, so bildet sich, sobald sie concentrirter wird, unter Zersetzung von Stickoxyd, Eisenoxydsalz. — Ein Alkali gibt mit der Flüssigkeit einen granweissen Niederschlag, vielleicht eine Verbindung von Eisenoxydulhydrat mit Stickoxyd, welcher aber unter Entwicklung des Gases schnell blaugrün, dann gelb wird. Hierbei entsteht weder ein salpetersaures, noch ein salpetrigsaures Salz. — Phosphorsaures Natron gibt einen rothbraunen Niederschlag, welcher das Stickoxyd gebunden enthält, und sich an der Luft unter Bildung von phosphorsaurem Eisenoxyd weifs färbt. Eben so gibt Einfach-Cyaneisenkalium rothbraune Flocken, das Stickoxyd haltend, die sich an der Luft sogleich bläuen. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* 54, 17; auch *J. Pharm.* 19, 644; auch *Schw.* 69, 341; auch *Ann. Pharm.* 9, 259). — Nach H. DAVY verschlucken 100 Th. Vitriollösung von 1,4 spec. Gew. 0,63 Th. Stickoxyd.  $\frac{1}{4}$  desselben bleiben unverändert, aber  $\frac{3}{4}$  desselben erzeugt unter Wasserzersetzung Ammoniak, Salpetersäure (?) und Eisenoxyd, auch wird neben dem Salpetergase etwas Stickgas absorbirt, welches ebenfalls zu Ammoniak wird. Die  $\frac{1}{4}$  nicht zersetzten Salpetergases lassen sich durch Erhitzen der Flüssigkeit wieder austreiben. HUMBOLDT u. VAUQUELIN (*Scher. J.* 8, 81).

Die Verbindung des Eisenvitriols mit Stickoxyd ertheilt grösseren Mengen von Vitriolöl, wenn keine Erhitzung eintritt, eine purpurrothe Farbe. Vitriolöl, zu welchem wenig Eisen vitriol gefügt ist, färbt sich mit kleinen Mengen von Stickoxydgas rosenroth, mit grösseren tief purpurroth. Dasselbe rothe Gemisch erhält man mit Vitriolöl, welches Stickoxyd, salpetrige oder Salpetersäure hält, oder mit einem salpetersauren Salz gemischt ist, bei Zusatz von gepulvertem Vitriol oder seiner wässrigen Lösung, so langsam, dass keine Erhitzung eintritt; ein Theil des Eisenvitriols reducirt hierbei die salpetrige oder Salpeter-Säure zu Stickoxyd. Es gründet sich hierauf die Auffindung dieser Oxyde des Stickstoffs im Vitriolöl (I, 622) und die Erkennung von Spuren der salpetrig- und salpeter-sauren Salze (I, 818). DESBASSINS DE RICHEMONT (*J. Chim. med.* 11, 504). — BUSSY u. LECANU (*J. Pharm.* 11, 341; auch *Schw.* 46, 368) erhielten durch Auflösung des Eisenvitriols in Vitriolöl eine röthe Flüssigkeit, welche sie als saures schwefelsaures Eisenoxydul betrachteten. Offenbar hielt ihr Vitriolöl Stickoxyd. — Auch beim langsamen Vermischen der mit Stickoxyd gesättigten wässrigen Vitriollösung mit überschüssigem Vitriolöl geht ihre grünbraune Farbe in die rothe über. JACQUELAIN (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 196).

Die rothe Flüssigkeit entfärbt sich beim Erhitzen unter Entwicklung schwefliger Säure und Fällung weissen dreifach-schwefelsauren Eisenoxyds. Durch Wasser, so behutsam zugefügt, dass keine Erhitzung eintritt, wird die Farbe nur allmählig verdünnt, bis sie endlich unbemerktlich wird. BUSSY u. LECANU. Wasser entfärbt die Lösung nach vorausgegangener brauner und gelber Färbung. DESBASSINS. Verbindun-

gen, welche das Eisenoxydul in Oxyd verwandeln, zerstören die Farbe unter einer weißen Trübung, welche von dreifach-schwefelsaurem Eisenoxyd herrührt. So Salpetersäure und ihre Salze, Braunstein, Manganhyperoxyd, Bussy u. LECANU, so wie Untersalpetersäure und schwefelsaures Manganoxyd, nicht aber salpetrigsaure Salze, DESBASSINE.

Der Eisenvitriol ist mit Zink- oder Kupfer-Vitriol nach fast allen Verhältnissen zu einem Doppelsalze von der Form des Eisenvitriols vereinigenbar.

*Anderthalb-schwefelsaures Eisenoxydul?* — Seine Darstellung s. (III, 225,  $\beta$ ). Farblose Krystalle, von blättrigem Gefüge, dem Gyps ähnlich, fast geschmacklos, schwer in Wasser löslich, welche 28,88 Proc. Oxydul, 45,32 Säure und 25,97 Wasser halten (Verlust 0,33). v. BONDORFF. Ungefähr =  $2\text{FeO}, 3\text{SO}^3 + 7\text{Aq}$ .

*P. Schwefelsaures Eisenoxyd. — a. Sechstel.* — Durch Verwitterung von Schwefelkies im Alaunschiefer gebildet, dunkelbraun, derb, fettglänzend, von braungelbem Pulver, nicht in Wasser, langsam in erwärmter Salzsäure löslich. TH. SCHEERER (Pogg. 45, 189).

Ungefähre Berechnung.			SCHEERER.
$6\text{Fe}^2\text{O}^3$	468	78,26	80,73
$\text{SO}^3$	40	6,70	6,00
$10\text{HO}$	90	15,04	13,57
$6\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{SO}^3 + 10\text{Aq}$	598	100,00	100,00

Nach SCHEERER =  $2(7\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{SO}^3) + 14\text{Aq}$ .

*b. Viertel.* — Fällt man dreifach-schwefelsaures Eisenoxyd durch essigsäuren Baryt, und entfernt aus dem Filtrat den Rest der Schwefelsäure durch etwas Barytwasser, so fallen mit dem schwefelsauren Baryt, durch Schlämmen davon zu trennende, hellbraune Flocken nieder, welche 88,62 Proc. Eisenoxyd und 11,38 Schwefelsäure halten. ANTHON (Repert. 81, 237).

*c. Drittel.* — Fällt beim Kochen einer verdünnten Lösung von dreifach-schwefelsaurem Eisenoxyd nieder, auch wenn sie schwefelsaures Kali hält. Nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  ist es ein leichtes, dunkelpomeranzengelbes Pulver, um so heller, aus einer je verdünnteren Lösung es niederfiel. Es verliert noch vor dem Glühen sein Wasser und wird dunkelbraun, und lässt beim Glühen Eisenoxyd. Es löst sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Säuren. TH. SCHEERER (Pogg. 44, 453).

			SCHEERER.
$3\text{Fe}^2\text{O}^3$	284	75,49	74,43
$\text{SO}^3$	40	12,90	12,69
$4\text{HO}$	36	11,61	12,80
$3\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{SO}^3 + 4\text{Aq}$	310	100,00	99,92

Nach SCHEERER =  $2(3\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{SO}^3) + 9\text{Aq}$ .

*d. Halb.* — Kommt natürlich mit 6 At. Wasser als Vitriolocker vor. — Fällt im gewässerten Zustande beim Vermischen des dreifachsauren Salzes mit einer unzureichenden Menge von Ammoniak nieder; dessgl. beim Aussetzen des wässrigen schwefelsauren Eisenoxyduls an die Luft. Setzt sich daher in den Vitriol- und Alaun-Fabriken aus der Vitriol- oder Alaun-Lauge

beim Einwirken der Luft als sogenannter *Schmand* ab. — Gelbbraun. Verliert beim Erhitzen sein Wasser und wird braunroth; entwickelt bei stärkerem Glühen die Schwefelsäure im zeretzten Zustande. BERZELIUS (*Gibb.* 40, 293).

	Trocken.	BER-THOM- ZELIUS. SON.				Gewässert.	BER- SOUBRI- ZELIUS. RAN.			
$2\text{Fe}^{2}\text{O}^{3}$	156	79,59	79,8	80		$2\text{Fe}^{2}\text{O}^{3}$	156	62,4	62,4	59,0
$\text{SO}^{3}$	40	20,41	20,3	20		$\text{SO}^{3}$	40	16,0	15,9	11,5
						$6\text{HO}$	54	21,6	21,7	29,5

$2\text{Fe}^{2}\text{O}^{3}, \text{SO}^{3}$  196 100,00 100,0 100 +  $6\text{Aq}$  250 100,0 100,0 100,0

Das von SOUBIRAN untersuchte Salz war durch Fällen des dreifach-schwefelsauren Eisenoxyds mit kohlensaurem Kali in der Kälte erhalten.

Ein ocheriger Stalactit aus dem Alaunschiefer-Bergwerk bei Gernsdorf, rindenförmig, von 1,8 spec. Gew., blass gelbgrau, hält 40,06 Proc. Eisenoxyd, 6,90 Alaunerde, 11,90 Schwefelsäure, 40,13 Wasser und 0,11 Bergart; es kommen hier auf 1 At. Schwefelsäure etwas mehr als 2 At. Basis (Eisenoxyd und Alaunerde zusammen genommen) und 15 At. Wasser. BREITHAUPT u. ERDMANN (*Schw.* 62, 104).

e. *Einfach.* — Man versetzt wässriges dreifach-schwefelsaures Eisenoxyd so lange mit kohlensaurem Kali, als ohne bleibende Trübung möglich ist, und bewirkt die Fällung durch Erhitzen der rothen Flüssigkeit. — Hellrothgelbes Pulver. SOUBEIRAN (*Ann. Chim. Phys.* 44, 329; auch *J. Pharm.* 16, 525).

	SOUBEIRAN.		
$\text{Fe}^{2}\text{O}^{3}$	78	53,79	55,5
$\text{SO}^{3}$	40	27,59	25,5
$3\text{HO}$	27	18,62	19,0
$\text{Fe}^{2}\text{O}^{3}, \text{SO}^{3} + 3\text{Aq}$	145	100,00	100,0

f. *Anderthalb.* — *Fibroferrit.* Warzenförmig, schallig abgesondert, faserig, senkrecht auf die Absonderung; spec. Gew. ungefähr 2,5; blass grüngrau; von gelblichem Pulver; die Fasern durchscheinend. Schmeckt etwas sauer und herbe. Entwickelt beim Erhitzen viel Wasser mit wenig Schwefel (sofern 10 Proc. erdige Theile nebst Schwefel dem Mineral beigemengt sind), unter Auseinanderfallen und pomeranzengelber Färbung der Fasern. Zeigt auf der Kohle vor dem Löthrohr heftiges Knistern und Schwefelgeruch und lässt Eisenoxyd. Zerfällt in kaltem Wasser in Fasern unter theilweiser geringer Lösung; theilt kochendem Wasser etwas mehr mit, unter pomeranzengelber Färbung der Fasern. Schwillt in Salzsäure wie ein Schwamm auf; färbt sich lebhaft pomeranzengelb, und löst sich bald bis auf den Schwefel und die erdigen Theile. PRIDEAUX (*Phil. Mag. J.* 18, 397; auch *J. pr. Chem.* 24, 127).

	PRIDEAUX. Oder:		
$2\text{Fe}^{2}\text{O}^{3}$	156	35,62	31
$3\text{SO}^{3}$	120	27,40	26
$18\text{HO}$	162	36,98	33
Erde, Schwefel und Verlust			10
$2\text{Fe}^{2}\text{O}^{3}, 3\text{SO}^{3} + 18\text{Aq}$	438	100,00	100

g. *Zweifach.* — Fügt man zu einer ziemlich concentrirten Lösung des dreifach-schwefelsauren Eisenoxyds so lange Kalkhydrat, oder kohlensauren Kalk, bis das niederfallende halbsaure Salz sich nicht wieder lösen will, und filtrirt rasch, so hält das dunkelbraune Filtrat zweifachsaures Salz. Man kann auch die concentrirte Lösung des dreifachsauren Salzes mit kaltgefälltem (heißgefälltes löst sich nicht) halbsauren Salz



schütteln; doch löst sich hierbei nicht genug halbsaures Salz, um alles dreifachsaure in zweifachsaures zu verwandeln. Der gelbe Ueberzug, mit welchem sich die der Luft dargebotenen Krystalle des Eisenvitriols bedecken, ist dasselbe Salz; die Lösung eines solchen Vitriols in kaltem Wasser setzt daher beim Erhitzen viel halbsaures Salz ab. — Beim freiwilligen Verdunsten lässt die Lösung eine gummiähnliche gelbbraune Masse. Sich selbst überlassen zerfällt sie zum Theil in niederfallendes halbsaures und gelöst bleibendes dreifachsaures Salz, jedoch um so unvollständiger, je concentrirter sie ist. Zur völligen Zersetzung ist Siedhitze nöthig. — Dieses Salz ist mit schwefelsaurem Ammoniak oder Kali zu Doppelsalzen verbindbar, und treibt aus den Verbindungen dieser schwefelsauren Alkalien mit dreifachschwefelsaurem Eisenoxyd dieses aus. MAUS (Pogg. 11, 77).

	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	78	49,37	MAUS.
	2SO <sup>3</sup>	80	50,63	49,9
	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , 2SO <sup>3</sup>	158	100,00	50,1
				100,0

Hierher gehört auch ein Eisenerz aus Chili, Provinz Coquimbo, welches in schmutzig-gelbgrünen, seidenglänzenden, excentrisch faserigen, kugelförmigen Ueberzügen vorkommt. Kaltes Wasser zersetzt es allmählig, kochendes rascher, unter Abscheidung von Oxyd [oder halbsaurem Salz?]. H. ROSE (Pogg. 27, 310).

			H. ROSE.	Oder:
	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	78	31,45	28,11
	2SO <sup>3</sup>	80	32,26	27,82
	10HO	90	36,29	33,48
	CaO, SO <sup>3</sup> + 2Aq			5,86
	MgO, SO <sup>3</sup> + 7Aq			3,68
	SiO <sup>2</sup>			1,43

	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , 2SO <sup>3</sup> + 10Aq	248	100,00	100,33	100,00
--	--	-----	--------	--------	--------

Ein anderes Erz, eben daher, in dünnen 6seitigen Tafeln, oder körnig, gelb, durchscheinend, hält mehr als 2 und weniger als 3 At. Schwefelsäure auf 1 Eisenoxyd, nämlich: 2,64 Proc. Bittererde, 26,11 Eisenoxyd, 1,95 Alaunerde, 39,60 Schwefelsäure, 29,07 Wasser und 1,37 Kieselerde, H. ROSE.

h. *Dreifach.* — Sogen. *neutrales schwefelsaures Eisenoxyd.* — Eisenvitriolauflösung, der Luft ausgesetzt oder mit Salpetersäure gekocht, und durch wiederholtes Auflösen und Abdampfen zur Trockne von derselben befreit, zerfällt in halbschwefelsaures Eisenoxyd und in auflösliches dreifachsaures; ist die Vitriollösung zuvor mit halb soviel Schwefelsäure versetzt, als sie bereits enthält, so geht sie völlig in dreifachschwefelsaures Eisenoxyd über. Durch Behandeln eines der basischeren Salze oder des Eisenoxys mit verdünnter Schwefelsäure, oder von Eisenfeile oder Eisenvitriol mit überschüssigem Vitriolöl bis zum Verdampfen des Ueberschusses und Auflösen in Wasser erhält man dieselbe Lösung. 30 Pfund Eisenoxhydhydrat, 70 Pf. rothes Oxyd und 150 Pf. Vitriolöl, in einem eisernen Kessel erhitzt, kommen in heftiges Erglühen unter Entwicklung von Vitriolöldampf und Herumschleudern der Masse. PRÜCKNER (Schw. 66, 296). — Die gelbbraune, stark Lackmus röthende Flüssigkeit wird beim Abdampfen zu einem braungelben Syrup, wel-

cher bei längerem Aufbewahren zu einer theils blassgelben, theils weissen Masse von undeutlich krystallisirtem gewässerten Salz gesteht. Die von HAUSMANN und SYLVESTER (*Ann. Phil.* 13, 298 u. 460) aus der Lösung erhaltenen farblosen regelmässigen Oktaeder waren wahrscheinlich Ammoniak-Eisenaun oder Kali-Eisenaun. FORCHHAMMER (*Ann. Phil.* 21, 409). Bei weiterem Abdampfen bleibt eine braune harzähnliche Masse, welche bei völliger Entwässerung in schmutzig-weisses trocknes Salz übergeht. Die harzähnliche Masse ist schwierig zu trocknen; aber noch heiss mit etwas Wasser gemengt, erstarrt sie plötzlich und lässt sich dann leicht bei gelinder Wärme trocknen. WITTSTEIN (*Repert.* 63, 223). — Das trockne Salz ist ein weisses Pulver; wegen seiner langsamen Löslichkeit schmeckt es schwach, aber nach der Auflösung in Wasser stark eisenhaft. Dasselbe entwickelt bei stärkerem Erhitzen wasserfreie Schwefelsäure. — Es zieht langsam aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfliesst endlich zu einer braunen Flüssigkeit. Es löst sich durchaus nicht in Vitriolöl, durch welches es aus der concentrirteren wässrigen Lösung als entwässertes weisses Salz gefällt wird. — Die concentrirte wässrige Lösung trübt sich nicht beim Sieden; aber je verdünnter sie ist, desto mehr, und bei um so schwächerem Erwärmen, und setzt drittelsaures Salz ab. Die Lösung von 1 Th. Salz in 100 Wasser fängt bei 95° an sich zu trüben und setzt beim Sieden ungefähr  $\frac{1}{4}$  sämmtlichen Eisenoxys als drittelsaures Salz ab; bei 200 Th. Wasser sind diese Zahlen: 70° und  $\frac{1}{4}$ ; bei 400 Wasser: 59° und  $\frac{1}{4}$ ; bei 800 Wasser: 50° und  $\frac{1}{4}$ ; bei 1000 Wasser: 47,5° und  $\frac{1}{10}$ . TH. SCHREKER (*Pogg.* 44, 453). — Bei der Digestion der Lösung mit Eisenfeile entsteht Eisenvitriol; doch entwickelt sich auch Wasserstoffgas unter Fällung von basischem Oxydsalz. BERZELIUS. Beim Kochen der Lösung mit Silber entsteht schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Silberoxyd; aber beim Erkalten der Flüssigkeit fällt das Silber wieder nieder unter Wiedererzeugung des Eisenoxysalzes. (*Schema* 94.) — Die Lösung, mit Kochsalz versetzt, entwickelt bei 60° Salzsäure, und nach dem Abdampfen zur Trockne bei weiterem Erhitzen unter Luftzutritt Chlor, während schwefelsaures Natron nebst freiem Eisenoxyd bleibt. SCHAFFHÄUTL (*Ann. Pharm.* 43, 28). — Das Salz ist auch in Weingeist löslich.

TROMBON, BUSSY u. LECANU.			
Fe <sup>2</sup> O <sub>3</sub>	78	89,89	40
3SO <sub>3</sub>	120	60,61	60
Fe <sup>2</sup> O <sub>3</sub> , 3SO <sub>3</sub>	198	100,00	100

*Coquimb.* Findet sich neben den 2 (III, 230) beschriebenen Eisenerzen. 6seitige entrandete Säulen, *Fig.* 137;  $r : \sigma = 151^\circ$ ; nach  $r$  und  $\sigma$  unvollkommen spaltbar, von muschligem Bruch; violett-weiss. Er scheint durch Verwitterung von Schwefelkies entstanden zu sein. Er löst sich, bis auf die Kieselerde, in Salzsäure oder in kaltem Wasser; letztere Lösung setzt beim Kochen viel Eisenoxyd ab; bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt, liefert sie undeutliche Krystalle. H. ROSE (*Pogg.* 27, 810).

H. ROSE.

				Oder:
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	78	27,09	24,11	25,24
$\text{Al}_2\text{O}_3$			0,92	0,96
$3\text{SO}_3$	120	41,67	41,97	43,94
$10\text{H}_2\text{O}$	90	31,25	28,62	29,96
$\text{CaO}, \text{SO}_3 + 2\text{Aq}$			2,24	
$\text{MgO}, \text{SO}_3 + 7\text{Aq}$			1,97	
$\text{SiO}_2$			0,81	
$\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + 10\text{Aq}$	288	100,00	100,04	100,00

**Q. Schwefelkohlenstoff-Einfachschwefeleisen.** — Wässriges Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium gibt mit Eisenoxydulsalzen ein klares, tief weinrothes Gemisch, was allmählig dunkler wird, zu einer bei auffallendem Lichte tintenschwarzen Flüssigkeit; bei Ueberschuss des Eisenoxydulsalzes fällt ein Theil der Verbindung als schwarzes Pulver nieder. **BERZELIUS.**

**R. Schwefelkohlenstoff-Anderthalbschwefeleisen.** — Eisenoxydsalze geben mit wässrigem Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium einen, auch nach dem Trocknen, dunkelrothen Niederschlag, von umbrabraunem Pulver. Dieser gibt bei gelindem Erhitzen zuerst Schwefelkohlenstoff, dann Schwefel, und lässt Einfachschwefeleisen. Er ist nicht in Wasser löslich. **BERZELIUS.**

**S. Einfachschwefelphosphor-Einfachschwefeleisen.** —  $\text{FeS}, \text{PS}$ . — Feingeriebenes kunstliches Achtsiebel-Schwefeleisen, in einer Kugelhöhle (III, 25) in einem Strom von Wasserstoffgas mit Einfachschwefelphosphor erwärmt, nimmt denselben mit Heftigkeit auf, wobei die dunkelgelbe Farbe des Pulvers in Schwarz übergeht. Es entsteht  $\text{FeS}, \text{PS}$ , mit wenig  $2\text{FeS}, \text{PS}^3$  verunreinigt. **BERZELIUS.**

**T. Dreifachschwefelphosphor-Einfachschwefeleisen.** —  $2\text{FeS}, \text{PS}^3$ . — Durch Erwärmen von gepulvertem Schwefelkies mit Einfachschwefelphosphor auf dieselbe Weise; die Verbindung erfolgt unter starker Wärmeentwicklung; nach dem Abdestilliren des überschüssigen Einfachschwefelphosphors bleibt ein Klumpen, außen durch einen Ueberzug von  $\text{P}_2\text{S}_3, \text{PS}$  geröthet, innen dunkelgelb, schwach metallglänzend, etwas körnig. Die Verbindung lässt bei der Destillation  $2\text{FeS}, \text{PS}$  als schwarzbraunen Rückstand, nicht durch Salzsäure, nur durch kochende Salpetersalzsäure zersetzbar. Auch die unzersetzte Verbindung löst sich nicht in kochender Salzsäure; an feuchter Luft zersetzt sie sich langsam mit schwachem Geruch nach Hydrothion. **BERZELIUS (Ann. Pharm. 46, 256).**

			<b>BERZELIUS.</b>
$2\text{Fe}$	54	32,65	33,90
$\text{P}$	31,4	18,98	18,12
$5\text{S}$	80	48,37	47,98
$2\text{FeS}, \text{PS}^3$	165,4	100,00	100,00

U. *Schwefelphosphorsaures Eisenoxyd.* — *Diadochit.*

Gleicht im Aeußern dem Eisensinter; nierenförmig oder tropfsteinartig, schallig abgesondert, von muschligem Bruche, braungelb, etwas durchscheinend, färbt die Löthrohrflamme grün, und schmilzt unter einigem Aufblähen an den Kanten und Ecken zu einem schwarzen, wenig magnetischen Schmelz. BREITHAUP (J. pr. Chem. 10, 503), PLATTNER (Rammelsberg. Handwörterb. d. Min. Suppl. 1, 45). Kochendes Wasser zieht aus dem gepulverten Mineral 12,6 Proc. Schwefelsäure, ohne alles Eisenoxyd; 2,3 Proc. Säure bleiben zurück. RAMMELSBURG (ebendas.). Er scheint zu sein:  $(\text{Fe}^2\text{O}_3, 2\text{P}^2\text{O}_5 + 8\text{Aq}) + 4(\text{Fe}^2\text{O}_3, \text{SO}_3 + 6\text{Aq})$ .

	Diadochit.		PLATTNER.
5 Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	390	39,77	39,69
2 P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	142,9	14,56	14,81
4 SO <sup>3</sup>	160	16,31	15,15
32 HO	288	29,36	30,95
	980,8	100,00	100,00

## Eisen und Selen.

A. *Selen-Eisen.* — Selendämpfe, über heiße Eisenfeile geleitet, verbinden sich damit unter beträchtlicher Feuerentwicklung; beim Erhitzen von Eisenfeile mit Selenpulver geht die Verbindung unvollständig und ohne Feuer vor sich. — Gelblichgrau, metallglänzend, hart, spröde, von körnigem Bruche, in der Hitze für sich nicht schmelzend, aber zusammenbackend. Schmilzt vor dem Löthrohre, unter Entwicklung von Selensuboxyd, zu einer schwarzen, spröden Kugel von muschligem Bruch, welche selenigsaures Eisenoxydul zu sein scheint. Löst sich in Salzsäure, unter Entwicklung von Hydroselengas, auf; ist die Salzsäure lufthaltig, oder ist Luft zugegen, so erfolgt rothe Trübung von abgeschiedenem Selen; zugleich entwickelt sich noch ein anderes, sehr übelriechendes, nicht von Wasser und wässrigen Alkalien absorbirbares, das salpetersaure Quecksilberoxydul schwarz fällendes Gas.

Das gepulverte Seleneisen verwandelt sich beim Erhitzen mit mehr Selen, durch Aufnahme desselben, in ein bräunliches Pulver, welches nicht in Salzsäure löslich ist, und das überschüssige Selen in starker Rothglühhitze verliert. BERZELIUS.

B. *Selenigsaures Eisenoxydul.* — Die selenige Säure greift das Eisen kaum an; sie überzieht es mit einer kupferrothen Haut von Selen. — a. *Einfach.* — Durch doppelte Affinität. — Weißer Niederschlag, der sich an der Luft erst grau, dann gelb färbt. — Löst sich im frischgefallenen Zustande in Salzsäure als Eisenoxyd und selenige Säure, während ein Theil des Selens abgeschieden wird.

b. *Zweifach.* — Durch Auflösen von a in seleniger Säure, woraus es sich bald absetzt. Wenig in Wasser löslich; die Auflösung gibt beim Erhitzen einen braunen Niederschlag, der ein Gemenge von Selen und von selenigsaurem Eisenoxyd ist. BERZELIUS.

**C. Selenigsaures Eisenoxyd.** — a. *Anderthalb.* — Durch Digestion von b oder c mit Ammoniak. Nicht in Wasser löslich, geht jedoch mit demselben durch das Filter. Enthält ungefähr 48 Oxyd auf 52 Säure, die in der Hitze völlig entweicht.

b. *Dreifach.* — Durch doppelte Affinität. — Weisses Pulver, wird durch Trocknen etwas gelblich. Liefert in der Hitze Wasser, wird roth und verliert dann alle Säure.

c. *Sechsfach.* — Krystallisirt aus einer Lösung des Eisens in einem überschüssigen Gemisch von kochender Salpeter- und seleniger Säure beim Erkalten in pistaciengrünen Blättern, welche in der Hitze ihr Wasser verlieren, worauf sie schwarz und beim Erkalten roth erscheinen, und welche dann alle selenige Säure entwickeln, Eisenoxyd lassend. Nicht in Wasser, mit pomeranzengelber Farbe in Salzsäure löslich. **BERZELIUS.**

#### Eisen und Iod.

**A. Einfach-Iod-Eisen.** — 1. Beide Stoffe vereinigen sich leicht, unter geringer Wärmeentwicklung, zu einer braunen, in der Rothglühhitze schmelzenden, bei höherer Temperatur verdampfbaren Masse. **GAY-LUSSAC, H. DAVY.** — 2. Als **SERULLAS** durch einen glühenden Flintenlauf, welcher Kohle enthielt, Ioddampf und Wasserdampf leitete, so erhielt er sehr glänzende, der Goldfeile ähnliche Krystalle, welche Iod und Eisen enthielten. — 3. Durch Digestion von 1 Th. Eisen mit 2 Iod nebst Wasser, und Einkochen des erhaltenen wässrigen Iodeisens in einem Glaskolben, welcher einen Eisendrath hält, erhält man eine stahlgraue Masse von blättrigem Bruche, bei 177° schmelzend, von scharfem und schrumpfenden Geschmack, bloß im feuchten Zustande nach Iod riechend. Bei stärkerem Erhitzen an der Luft wird sie unter Verdampfung des Iods zu Eisenoxyd. **TODD THOMSON.**

**Gewässertes Einfachiod Eisen oder Hydriod-Eisenoxydul.** — Die wässrige Lösung, im Wasserbade abgedampft, liefert dunkelgrünbraune rhombische Krystalle, welche bei stärkerem Erhitzen an der Luft Wasser und Iod entwickeln und Eisenoxyd lassen. **J. D. SMITH** (*Phil. Mag. J. 7, 156*; auch *N. Br. Arch. 5, 56*). Die wässrige Lösung, in einer Retorte eingekocht, bis sie schäumt und Oelconsistenz erhalten hat, geseht zu einer grünschwarzen Krystallmasse, aus grünen Krystallen bestehend, welche sich selbst in verschlossenen lufthaltigen Gefäßen höher oxydiren. **KERNER** (*Ann. Pharm. 29, 183*). — Die Krystallmasse ist grauschwarz, strahlig, und liefert ein blaugrünes Pulver, welches, in einer verschlossenen Flasche 4 Monate lang aufbewahrt, sich mit Blättern von Iod bedeckt, und sich dann nur noch theilweise, mit schwarzbrauner Farbe, in Wasser löst, während Eisenoxyd ungelöst bleibt. **PKUSS** (*Ann. Pharm. 29, 329*).

Trocken.			Krystallisirt.			SMITH.
Fe	27	17,65	Fe	27	13,64	14,14
J	126	82,85	J	126	63,64	63,64
			5 H <sub>2</sub> O	45	22,72	22,22
FeJ	153	100,00	+ 5 Aq	198	100,00	100,00

**Wässriges Einfachiod Eisen oder wässriges Hydriod-Eisenoxydul** — 1 Th. Eisen mit 2 bis 3 Th. Iod und mit Wasser zusammengebracht, liefert unter Wärmeentwicklung eine blass blaugrüne Lösung. Dieselbe nimmt unter Bildung von Eisenoxyd, welches etwas basisches Salz absetzt, und unter Freiwerden von Iod schnell den Sauerstoff der Luft auf. Diese Neigung zur Oxydation wird durch Zusatz von Zucker, dessen Menge die 2fache des Iods beträgt, und Abdampfen bis zur Syrupdicke fast ganz gehoben. FREDERKING.

Es scheint kein *Anderthalbiodeisen* oder *Dreifach-Hydriod-Eisenoxyd* zu geben:

1. Hat man 3 Th. in Wasser vertheiltes Iod mit Eisen gesättigt, und fügt zu dem blassgrünen Filtrat (welches noch mehr als 1 Th. Iod aufzulösen vermag) 1 Th. Iod, so entsteht ein dunkelrothbraunes, stark nach Iod riechendes Gemisch, welches wohl nur als eine Auflösung von Iod in wässrigem Einfachiod Eisen [als hydriodiges Eisenoxydul] zu betrachten ist, und die Reactionen eines Eisenoxydulsalzes zeigt: Mit ätzenden Alkalien grüner Niederschlag, mit kohlen sauren grüner, bald rothbraun werdender; mit Schwefelcyankalium keine Färbung (bei Zusatz von salzsaurem Eisenoxyd sogleich rothe); mit Stärkmehl blaue Färbung; jedoch mit Einfachcyaneisenkalium blauer Niederschlag. Beim Abdampfen lässt das Gemisch unter Iodverlust eine braunrothe Masse. KERNER (*Ann. Pharm.* 30, 117). — Der Niederschlag durch Einfachcyaneisenkalium ist erst hellblau, wird dann [durch das freie Iod?] dunkelblau; Anderthalb-Cyaneisenkalium gibt sogleich einen dunkelblauen Niederschlag. Die Lösung, bis zur Syrupdicke abgedampft, wobei Iod entweicht, krystallisirt beim Erkalten in sehr zerfließlichen rothbraunen Nadeln, aus welchen Wasser, unter Rücklassung von Eisenoxyd, iodhaltendes Einfachiod Eisen auszieht. OBERDÖRFFER (*N. Br. Arch.* 23, 296). — 2. Wässriges Hydriod, aus 136 Th. Iod bereitet, mit überschüssigem frischgefällten Eisenoxydhydrat gelinde erwärmt, löst 69,56 Th. trocknes Oxyd. Die Lösung riecht nach Iod, und zeigt die unter 1 angeführten Reactionen; es scheint sich also ein Theil des Eisenoxyds mit dem Hydriod in Einfachiod Eisen, freies Iod und Wasser zu setzen. KERNER. [Für die Formel  $\text{Fe}^2\text{O}_3 + 3\text{HJ} = 2\text{FeJ} + \text{J} + 3\text{HO}$  ist die Menge des nach KERNER sich lösenden Eisenoxyds zu beträchtlich.] — Die gelbrothe Lösung des Eisenoxyds in wässrigem Hydriod zerfällt beim Erwärmen zum Theil in Einfachiod Eisen und freies Iod. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 5, 333). — 3. Das wässrige Einfachiod Eisen setzt an der Luft Eisenoxyd ab; aber die übrige Flüssigkeit hält kein Anderthalbiodeisen, sondern, nach der Fällung mit Alkalien zu urtheilen, Einfachiod Eisen, nebst freiem Iod. P. SQUIRE (*Phil. Mag.* J. 9, 79).

Nach BRAZILIUS ist das braune Pulver, welches sich beim Aussetzen des wässrigen Einfachiod Eisens an die Luft absetzt, nicht reines Eisenoxyd, sondern ein basisches Salz.

**B. Iodsaures Eisenoxydul?** — Eisen löst sich in verdünnter oder concentrirter Iodsäure ohne Brausen; beim Kochen der Lösung fällt ein weißes Pulver nieder. A. CONNELL (*N. Ed. Phil. J.* 11, 72). — Iodsaures Kali fällt Eisenvitriollösung gelbweiß. PLERISCHL. Der Niederschlag ist in überschüssiger Eisenvitriollösung löslich; daher entsteht erst bei größeren Mengen von iodsauerm Kali ein bleibender, schmutzig fleischrother Niederschlag. Derselbe schmeckt schrumpfend eisenhaft. Er löst sich schwer in Wasser, leicht in Vitriollösung; letztere Lösung lässt beim Kochen, unter Freiwerden von Iod, basisch-iodsaures Eisenoxyd fallen. GRIGER (*Mag. Pharm.* 29, 253). — Der Niederschlag, welchen iodsaures Kali mit Eisenvitriol erzeugt, ist anfangs weiß, wird aber unter Freiwerden von Iod und Zunahme bald gelb, dann zu braunem basisch-iodsauren Eisenoxyd; die übrige gelbgefärbte Flüssigkeit setzt beim Kochen noch mehr ab, und hält jetzt Hydriod. RAMMELBERG

(Pogg. 44, 559). — Mit salzsaurem Eisenoxydul gibt iodsaurer Kali einen weissen Niederschlag, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit unter Chlorentwicklung bräunt. SIMON.

**C. Iodsaures Eisenoxyd.** — a. *Basisch.* — Fällt beim Erhitzen des Gemisches von iodsaurer Kali und Eisenvitriol als gelbbraunes Pulver von schrumpfendem Eisengeschmack nieder. Verpufft beim Erhitzen mit Papier unter Bildung von Ioddampf. GEIGER. — Der in der Kälte bei längerem Stehen des Gemisches gebildete hellbraune Niederschlag löst sich in Salzsäure unter starker Chlorentwicklung, worauf Ammoniak ein Gemenge von Eisenoxydhydrat und Iodstickstoff fällt, nach dem Trocknen heftig verpuffend. Löst sich leicht in Salpetersäure zu einer Flüssigkeit, welche kein Hydriod enthält, da sie mit salpetersaurem Silberoxyd einen völlig in Ammoniak löslichen, starken Niederschlag erzeugt. Der hellbraune Niederschlag enthält 19,28 Proc. Oxyd, 70,73 Iodsäure und 9,99 Wasser, ist also  $3\text{Fe}^2\text{O}^3, 5\text{JO}^5 + 15\text{Aq}$ .

RAMMELSBURG. [Noch genauer der Analyse entsprechend ist die Formel  $4\text{Fe}^2\text{O}^3, 7\text{JO}^5 + 18\text{Aq}$ , doch sind beide Formeln unwahrscheinlich.]

b. *Zweifach.* — Iodsäure und iodsaurer Kali gibt mit salzsaurem Eisenoxyd einen weissen, in überschüssigem salzsauren Eisenoxyd löslichen Niederschlag. PLEISCHL. Derselbe ist nach dem Waschen und Trocknen schmutzig-weiss, von schwachem Eisengeschmack, zerfällt beim Erhitzen in Ioddampf und Eisenoxyd, verpufft beim Erhitzen mit Kohlenpulver unter violettem Lichte, und löst sich leicht in salzsaurem Eisenoxyd und in 500 Th. kaltem Wasser; letztere Lösung ist farblos und bräunt sich etwas beim Erhitzen unter Absatz weniger Flocken. GEIGER. — Der mit iodsaurer Natron und schwefelsaurem Eisenoxyd-Ammoniak erhaltene Niederschlag ist gelbweiss, nach dem Trocknen mit einem Stich ins Röthliche, zerfällt beim Glühen in Sauerstoffgas, Ioddampf und Eisenoxyd, und löst sich schwer in Salpetersäure. RAMMELSBURG.

			RAMMELSBURG.
$\text{Fe}^2\text{O}^3$	78	16,18	15,92
$2\text{JO}^5$	332	68,88	69,37
$8\text{HO}$	72	14,94	14,71
<hr/>			
$\text{Fe}^2\text{O}^3, 2\text{JO}^5 + 8\text{Aq}$	482	100,00	100,00

**D u. E. Ueberiodsaures Eisenoxydul und Eisenoxyd.** — Einfach-iodsaures Natron gibt mit Eisenoxydulsalzen und mit Eisenoxydsalzen gelbweisse, in verdünnter Salpetersäure lösliche Niederschläge. BENCKISER (Ann. Pharm. 17, 260).

#### Eisen und Brom.

**A. Einfach-Bromeisen.** — Das Brom wirkt in der Kälte nicht auf Eisen. BERTHELOT. — 1. Schwach glühender Eisendrath, über welchen man Bromdampf leitet, schmilzt unter heftigem Erglühen zu gelblichem Einfach-Bromeisen von krystallischem Bruche zusammen. LIEBIG (Scho. 48, 107). Eisen-

felle backt hierbei zu einer graulichen Masse zusammen, welche mit goldgelben, sublimirbaren Schuppen von [Anderthalb-?] Bromeisen bedeckt ist. **BERTHMOT** (*Ann. Chim. Phys.* 44, 391; auch *J. Pharm.* 16, 657). — 2. Beim Erhitzen von Eisenfeile mit Hydrobrom-Ammoniak bleibt, unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Ammoniak, sehr schwer schmelzbares Bromeisen. **LÖWIG**. — 3. Die Lösung von überschüssigem Eisen in Brom und Wasser lässt nach dem Abdampfen das trockne Bromeisen. **BERTHMOT**. — Das Bromeisen gibt, bei Luftzutritt gegläht, sublimirtes Anderthalbbromeisen, während Eisenoxyd bleibt. **LÖWIG**.

**Wässriges Einfachbromeisen oder Hydrobrom-Eisenoxydul.** — Durch Auflösen des Bromeisens in Wasser, oder des Eisens in Brom und Wasser, oder in wässrigem Hydrobrom, wobei sich Wasserstoffgas entwickelt, erhält man eine blassgrüne Lösung, welche, nach dem Abdampfen erkaltet, rhombische Tafeln von sechsfach-gewässertem Bromeisen liefert, und welche sich an der Luft unter Absetzen von Eisenoxyd-Anderthalbbromeisen bräunt. **LÖWIG**.

	Trocken.		BERTHMOT.		Krystallisirt.	
Fe	27	25,62	26,04	Fe	27	16,94
Br	78,4	74,38	73,96	Br	78,4	49,18
				6HO	54	33,88
FeBr	105,4	100,00	100,00	+ 6Aq	159,4	100,00

**B. Anderthalb-Bromeisen.** — 1. Man erhitzt Einfachbromeisen mit Brom. **LÖWIG**. — 2. Man dampft die Lösung des Eisens in überschüssigem Bromwasser zur Trockne ab. **LIEBIG**. — Braunroth; schmilzt bei mässiger Hitze und sublimirt sich beim Erhitzen einem Theil nach in Musivgold-ähnlichen Blättchen, während ein anderer in Bromdampf und zurückbleibendes Einfach-Bromeisen zerfällt. **LÖWIG**.

**Wässriges Anderthalbbromeisen oder Hydrobrom-Eisenoxyd.** — Das Anderthalbbromeisen zerfällt an der Luft. **LIEBIG**. Dieselbe Lösung erhält man durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in wässrigem Hydrobrom, oder durch Versetzen des wässrigen Einfachbromeisens mit Brom. Die Lösung, welche viel dunkler gelbbraun ist, als die des Anderthalbchloreisens, und stark eisenhaft schmeckt, setzt beim Abdampfen unter Entwicklung von Hydrobrom die folgende Verbindung ab, liefert, bis zu einem Syrup concentrirt, keine Krystalle, und lässt, völlig abgedampft, ein braunrothes Gemenge von der folgenden Verbindung und Anderthalbbromeisen, welches letztere sich durch Erhitzen sublimiren lässt. **LÖWIG**.

**C. Eisenoxyd-Anderthalbbromeisen.** — Fällt beim Abdampfen des wässrigen Anderthalbbromeisens oder beim Versetzen desselben mit einer ungenügenden Kalimenge, oder beim Aussetzen des wässrigen Einfachbromeisens an die Luft nieder. Entwickelt in der Hitze das Anderthalbbromeisen, während Eisenoxyd bleibt. **LÖWIG**.



Wässriges Brom verwandelt Eisenoxydulhydrat in Eisenoxydhydrat und sich lösendes Brom Eisen; von Eisenoxyd löst es keine Spur. BALARD.

*Bromsaures Eisenoxydul* scheint es nicht zu geben. Eisenvitriol gibt mit bromsaurem Kali einen braunrothen, in mehr Wasser mit braunrother Farbe löslichen Niederschlag. LÖWIG. Dieser ist basisch-schwefelsaures Eisenoxyd, und die Flüssigkeit hält freies Brom. RAMMELSBERG. Bromsaures Kali gibt mit salzsaurem Eisenoxydul ohne Fällung ein dunkleres, beim Erhitzen dunkelbraun werdendes Gemisch. SIMON.

**D. Bromsaures Eisenoxyd.** — Frischgefälltes Eisenoxydhydrat liefert mit wässriger Bromsäure eine rothgelbe Lösung, welche, unter einer lufterhaltenden Glocke neben Vitriolöl verdunstet, sich mehr grünlich färbt und, ohne Krystalle zu liefern, einen Syrup, dann beim Verdunsten im Wasserbade eine braune Masse lässt, aus welcher Wasser den geringeren Theil mit gelblicher Farbe löst, während das meiste als *fünftelsaures Salz* ungelöst bleibt. Dieses entwickelt beim Glühen Wasser, Sauerstoffgas und Bromdampf, und lässt schwarzes Eisenoxyd; es löst sich in Salpetersäure. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 69).

	RAMMELSBERG.		
5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	390	50,10	50,89
BrO <sup>5</sup>	118,4	15,21	
30HO	270	34,69	38,73
<hr/>			
5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BrO <sup>5</sup> + 30Aq	778,4	100,00	

#### Eisen und Chlor.

**A. Einfach-Chloreisen.** — 1. Die Lösung des Eisens in Salzsäure wird bei abgehaltener Luft eingekocht, und bis zur Entwässerung erhitzt. In einer am einen Ende verschlossenen, am andern in eine feine Spitze ausgezogenen Glasröhre; oder in einem Strom von Wasserstoffgas. — 2. Man leitet Chlorgas durch einen glühenden, mit Drehspänen gefüllten Flintenlauf, der sogleich bei seinem Austritt aus dem Ofen mit einem Vorstosse in Verbindung steht, in welchem sich das Chloreisen sublimirt. — 3. Man leitet salzsaures Gas über glühende Eisenfeile. — 4. Beim Erhitzen von Eisenfeile mit Salmiak bleibt Einfach-chloreisen im Rückstande.

Nach (1) weißt, CHEVREUL, ohne Metallglanz, undurchsichtig, von blättrigem Gefüge; schmilzt in der Rothglühhitze, verdampft noch nicht bei dem Schmelzpunkte des Glases, J. DAVY (*Schw.* 10, 326). — Nach (2) kleine, weißse Schuppen. THÉNARD (*Dessen Traité*). — Nach (3) weißse, talkartige Schuppen. WÖHLER u. LIEBIG (*Pogg.* 21, 582). — Nach (4) erhielt PAGENSTECHEK (*N. Tr.* 3, 1, 399) eine aus zarten, weißen, seidenglänzenden Blättchen bestehende Masse, in Wasser unter Wärmentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit löslich, die sich erst an der Luft grünte und die durch Ammoniak schwarz gefällt wurde.

J. DAVY.			
Fe	27	43,27	46,57
Cl	35,4	56,73	58,48
FeCl	62,4	100,00	100,00

Wird beim Glühen in einem Strom von Sauerstoffgas, oder mit chlorsaurem Kali in Eisenoxyd und Chlorgas zersetzt. GAY-LUSSAC. Verwandelt sich, bei mäßigem Luftzutritt erhitzt, durch Abtreten von  $\frac{1}{3}$  seines Eisens an den Sauerstoff, in sich sublimirendes Anderthalbchloreisen und in zurückbleibendes Eisenoxyd.  $6\text{FeCl} + 3\text{O} = 2\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . — Entwickelt, in der Rothglühhitze mit Wasserdampf in Berührung, salzsaures und Wasserstoff-Gas und wird zu Eisenoxyd-Oxydul. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 22, 424).  $3\text{FeCl} + 4\text{HO} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{HCl} + \text{H}$ . — Bildet mit Phosphorwasserstoffgas schon in der Kälte salzsaures Gas und Phosphoreisen. H. ROSE (*Pogg.* 24, 301). — Wird schon durch kaltes Vitriolöl, unter heftigem Aufbrausen, in salzsaures Gas und Eisenvitriol zersetzt. A. VOGEL. Liefert beim Glühen mit Schwefel kein Schwefel-eisen. A. VOGEL.

*Vierfach-gewässertes Einfachchloreisen oder dreifach-gewässertes salzsaures Eisenoxydul.* — Durch Abdampfen und Erkalten der gesättigten Lösung des Eisens in Salzsäure bei abgehaltener Luft. — Man kocht Salzsäure mit überschüssigem Eisen in einem enghalsigen Kolben bis zur völligen Sättigung und hinreichenden Concentration, wobei die Flüssigkeit bräunlichgrau und zuletzt oft, wohl durch Bildung eines fein vertheilten basischen Oxydul-salzes, blassgrau wird, und Neigung zum Schäumen erhält, daher man zuletzt nur gelinde erhitzt. Diese Lösung wird, wie beim Eisenvitriol, auf ein mit Wasser befeuchtetes Filter gebracht, auf einem Trichter, dessen enger Schnabel bis auf den Boden einer zuvor mit Salzsäure ausgeschwenkten Schale reicht. Die erhaltenen Krystalle werden in der Sonne oder bei 30 bis 40° unter fleißigem Umrühren getrocknet, und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Am besten halten sie sich, wenn sie bei 50° getrocknet werden, wobei sie jedoch ein wenig verwittern. V. BONSDORFF (*Pogg.* 31, 89). — Hellblane, durchsichtige, an den scharfen Seitenkanten abgestumpfte, schief rhombische Säulen, Fig. 87, ohne i- und h-Flächen, oft zu Tafeln verkürzt. BONSDORFF. Blassgrüne, stark abgestumpfte rhombische Oktaeder oder mit den Oktaederflächen zugespitzte rhombische Säulen, Fig. 42 u. 44. REIMANN (*Mag. Pharm.* 17, 215). — Die Krystalle färben sich an gewöhnlicher Luft bald grasgrün; in durch Vitriolöl getrockneter Luft verwittern sie schnell zu einem weissen Pulver. BONSDORFF. Beim Erhitzen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser. REIMANN.

Löst man Eisen in starker Salzsäure, so bilden sich zu einer gewissen Zeit Krystalle, welche sich in Wasser unter Knistern und Entwicklung eines brennbaren Gases lösen. HESS (*J. pr. Chem.* 25, 126).

Krystallsirt.			BONSDORFF. REIMANN.	
Fe	27	27,44	} 63,95	{ 88,88
Cl	35,4	35,98		
4HO	36	36,58	36,05	
FeCl + 4Aq	98,4	100,00	100,00	

Auch nach GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, '31) halten die Krystalle 4 At. Wasser auf 1 At. Chloreisen.

Das trockne und das gewässerte Chloreisen zerfließt rasch an der Luft und löst sich leicht in Wasser und Weingeist. 1 Th. gewässertes Salz braucht 0,68 Th. kaltes Wasser zur Lösung. REIMANN.

Die wässrige Lösung des Chloreisens verschluckt gleich der des Eisenvitriols unter dunkelgrünbrauner Färbung beinahe  $1\frac{1}{4}$  At. Stickoxydgas. 249,6 Th. (4 At.) Einfachchloreisen, in viel oder wenig Wasser gelöst, absorbiren 25,14 Th. Stickoxyd, und das Gemisch zeigt ähnliche Verhältnisse, wie das mit Eisenvitriol erhaltene. PELIGOT. — Auch das trockne Einfachchloreisen absorbiert etwas Stickoxydgas, unter dunklerer Färbung. 100 Th. trocknes Einfachchloreisen nehmen 2 bis 3,68 Th. völlig getrocknetes Stickoxydgas auf. GRAHAM. — Viel mehr absorbiert die Lösung des trocknen Chloreisens in absolutem Weingeist, welche sich beinahe schwarz färbt. Die mit Stickoxyd gesättigte Lösung von 1 Th. Chloreisen in 5 Th. Weingeist entwickelt beim Erhitzen Stickoxydgas, kommt bei  $100^{\circ}$  ins Kochen, noch der Rest des Stickoxydgases im unveränderten Zustande entwickelnd, dessen Volum das 28fache von dem des Weingeistes beträgt, und lässt nach mehrstündigem Kochen die Flüssigkeit von der Farbe, welche sie vor der Sättigung mit Stickoxydgas besaß. GRAHAM (*Phil. Mag. Ann.* 4, 265 u. 331; auch *Schw.* 55, 200).

**B. Anderthalb-Chloreisen.** — *Eisensublimat.* — 1. Eisendrath oder eine Stahlfeder, am einen Ende mit brennendem Zunder versehen oder glühend gemacht, verbrennt im Chlorgas mit rothem Glühen zu dieser Verbindung, die sich dann sublimirt. Man kann daher Chlorgas über gelinde erhitztes Eisen leiten. — 2. Einfachchloreisen, in Chlorgas erhitzt, wird zu Anderthalbchloreisen. — 3. Beim Erhitzen von Einfachchloreisen in einem lufthaltenden Gefäße sublimirt sich Anderthalbchloreisen, während Eisenoxyd bleibt. — 4. Beim Abdampfen des wässrigen Anderthalbchloreisens bleibt die trockne Verbindung, mit etwas Eisenoxyd-Anderthalbchloreisen gemengt; der trockne Rückstand, in einem lose verschlossenen Kolben gelinde geglüht, liefert in Blättchen sublimirtes Anderthalbchloreisen. — 5. Man glüht ein Gemenge von 1 Th. calcinirtem Eisenvitriol und 1 Th. Chlorcalcium in einem Kolben bis zur Sublimation des Anderthalbchloreisens. BAUR (*Repert.* 25, 432). — Metallglänzende, eisen-schwarze, mit Regenbogenfarben spielende Tafeln, sich schon etwas über  $100^{\circ}$  verflüchtigend und sublimirend.

J. DAVY.			
2 Fe	54	33,71	35,1
3 Cl	106,2	66,29	64,9
Fe <sup>2</sup> Cl <sup>3</sup>	160,2	100,00	100,0

Gibt beim Erhitzen in Berührung mit Sauerstoffgas Eisenoxyd und Chlorgas, und, mit Wasserdampf, Eisenoxyd und salzsaures Gas. GAY-LUSSAC. Verhält sich gegen Vitriölöl und gegen Schwefel gleich dem Einfachchlloreisen. A. VOGEL.  
*Gewässertes Anderthalbchloreisen oder salzsaures Ei-*

**senoxyd.** — Das Anderthalbchloreisen löst sich in Wasser unter starker Erhitzung, und zerfließt an der Luft. Die durch Zerfließen an der Luft erhaltene Flüssigkeit ist das *Eisenöl*, *Oleum Martis*. — Dieselbe Lösung erhält man nach folgenden Weisen: 1. Man löst Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat in kochender Salzsäure. Hierzu dient auch feingepulverter reiner Blutstein Mohr. Das Filtrat ist durch Abdampfen von etwa überschüssiger Säure zu befreien. — 2. Man löst in einer bestimmten Menge von Salzsäure Eisen bis zur Sättigung, fügt zu der erhaltenen und abfiltrirten Lösung halb soviel Salzsäure, als sie enthält, erhitzt sie in einem geräumigen Gefäße bis zum Kochen und fügt so lange Salpetersäure in kleinen Antheilen hinzu, bis die durch verschlucktes Salpetergas entstandene dunkelbraune Färbung einer gelbbraunen Platz gemacht hat, und weiterer Zusatz von Salpetersäure keine Salpetergasentwicklung mehr bewirkt. Das Gemisch steigt, besonders gegen das Ende der Oxydation, wobei sich alles absorbirt gewesene Stickoxyd entwickelt, leicht über. — Auch kann man Eisen sogleich in Salpetersalzsäure lösen, wobei jedoch das Verhältniß der Säuren nicht genau zu treffen ist. — 3. Man leitet durch mit Eisen gesättigte wässrige Salzsäure gewaschenes Chlorgas, so lange dieses verschluckt wird. — Die dunkelbraune, sehr herbschmeckende, die Haut gelb färbende Flüssigkeit liefert beim Abdampfen und Erkalten Krystalle von zweierlei Wassergehalt:

a. **Fünffach-gewässert.** — 1. Man dampft die Flüssigkeit bis zu einem Syrup ab, versetzt sie mit wenig, concentrirter Salzsäure, um das niedergefallene Eisenoxyd-Anderthalbchloreisen wieder zu lösen, und überläßt sie in der Kälte sich selbst. STEIN (*Repert.* 13, 264). — 2. Man schmelzt die Krystalle b und dampft so weit ab, dass die Flüssigkeit beim Abkühlen ganz fest wird, ersetzt die verlorne Salzsäure und lässt erkalten. FRITZSCHE. — 3. Die Krystalle b, unter eine lufthaltende Glocke neben Vitriolöl gestellt, zerfließen bald zu einer dicken Flüssigkeit, in welcher sich dann große Krystalle bilden, bis Alles in diese übergegangen ist. FRITZSCHE (*J. pr. Chem.* 18, 479). — Morgenrothe Tafeln, STEIN; große dunkelrothgelbe Krystalle, leicht schmelzbar, bei +42° wieder erstarrend; sie ziehen das Wasser der Luft begierig und unter Wärmeentwicklung an. FRITZSCHE.

FRITZSCHE, im Mittel.

2 Fe	54	26,32	27,42
3 Cl	106,2	51,75	50,72
5 HO	45	21,93	21,86
Fe <sup>2</sup> Cl <sup>3</sup> + 5Aq	205,2	100,00	100,00

Beim Zusammenschütteln der Krystalle a und b entsteht unter geringer Temperaturerniedrigung eine Flüssigkeit, wie man sie durch unvollkommenes Abdampfen der Krystalle b erhält, welche sich mit Wasser stark erhitzt. FRITZSCHE. 1 At. Anderthalbchloreisen, in 9 At. Wasser gelöst, liefert eine Flüssigkeit, welche mit dem durch Zerfließen an der Luft erhaltenen *Oleum Martis* der älteren Chemiker übereinkommt, von 1,545 spec. Gew., nicht krystallisirend. KINAST. Hiernach sind 2 Auflösungen des Anderthalbchloreisens in Wasser zu unterscheiden; eine,

Gmelin, Chemie B. III.

16

welche mehr als 5 und weniger als 12 At. Wasser hält, und eine mit mehr als 12 At. Wasser.

b. *Zwölffach-gewässert.* — Anderthalbchloreisen zerfließt an der Luft schnell, krystallisirt dann zu diesem Salze, und zerfließt dann viel langsamer. KINAST (*Kastn. Arch.* 20, 281). Auch schießt dieses Salz langsam aus der nicht zu weit abgedampften wässrigen Lösung an, indem von einzelnen Punkten aus feine Strahlen nach allen Richtungen auslaufen, blass pomeranzengelbe, undurchsichtige, halbkugelförmige Warzen bildend, in welche endlich sämtliche Flüssigkeit übergeht. — Hat man zu weit abgedampft, so krystallisirt der Syrap erst bei längerem Aussetzen an die Kellerluft, welcher er Wasser entzieht. MOHR (*Ann. Pharm.* 29, 173). — Eine solche Krystallmasse,  $\frac{1}{2}$  Jahr in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, zeigte sich in braunrothe durchsichtige rhombische Tafeln [des Salzes a?] verwandelt, von wenig Flüssigkeit umgeben. WINCKLER (*Repert.* 67, 150).

			FRITZSCHE, im Mittel.	MOHR.
3 Fe	54	20,13	21,57	20,59
3 Cl	106,2	39,60	39,07	39,23
12 H <sub>2</sub> O	108	40,27	39,36	40,18
Fe <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup> + 12 Aq	265,2	100,00	100,00	100,00

*Wässriges Anderthalbchloreisen* oder *wässriges dreifach-salzsäures Eisenoxyd.* — Das Salz b zerfließt langsam an der Luft. Die wässrige Lösung verliert bei jedesmaligem Abdampfen etwas Salzsäure unter Absatz von Eisenoxyd-Anderthalbchloreisen, und lässt bei völligem Austrocknen, wobei noch mehr Salzsäure nebst etwas Anderthalbchloreisen entweicht, ein Gemenge von Anderthalbchloreisen mit Eisenoxyd-Anderthalbchloreisen. — Silber verwandelt sich in der Lösung, unter Bildung von Einfachchloreisen, zuerst in schwarzes, dann in weißes Chlorsilber. WETZLAR.

Auch in Weingeist und Aether ist das Anderthalbchloreisen löslich; doch wird es, besonders durch den Aether, im Lichte oder in der Wärme in Einfachchloreisen verwandelt. — Die Lösung des Anderthalbchloreisens in wenig 96procentigem Weingeist bleibt bei  $-7,5^{\circ}$  flüssig, erstarrt aber beim Umrühren mit dem Glasstabe augenblicklich zu einer festen gelben Krystallmasse, wobei die Temperatur auf  $+13^{\circ}$  steigt. WINCKLER.

C. *Eisenoxyd-Anderthalbchloreisen*, oder *basisch-salzsäures Eisenoxyd.* — a. *Löstliches.* — Fügt man zu wässrigem Anderthalbchloreisen so lange frischgefälltes Eisenoxydhydrat, als es sich löst, so erhält man eine dunkelrothe Flüssigkeit von 1,017 spec. Gew. Sie trübt sich nicht beim Kochen, Verdünnen oder Abdampfen zur Trockne; aber mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, lässt sie das meiste Oxyd als basische Verbindung fallen, und mit Einfach-Cyaneisenkalium gibt sie einen dunkelblaugrünen Niederschlag. — Eine Probe dieser Flüssigkeit liefert beim Füllen mit Kali 155 Th. Eisenoxyd, hierauf beim Füllen mit salpetersaurem Silberoxyd (nach Zusatz von Salpetersäure) 60 Th. Chlorsilber [hiernach wäre diese Verbindung vielleicht  $14\text{Fe}^{2}\text{O}^3 + \text{Fe}^{2}\text{Cl}^3$ ]. Fügt man zu der Flüssigkeit mehr Oxydhydrat, als sie aufnehmen vermag, so geht die lösliche Verbindung mit demselben

in die unlösliche über. PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 8, 400; auch *Br. Arch.* 39, 39).

b. *Unlösliches*. -- Fällt beim Versetzen des salzsauren Eisenoxyds mit einer unzureichenden Menge eines Alkali's, oder beim Abdampfen desselben, oder beim Aussetzen des einfach-salzsauren Eisenoxyduls an die Luft im gewässerten Zustande in rostbraunen Flocken nieder. Entwickelt beim Erhitzen erst Wasser, dann Anderthalbchloreisen und lässt Eisenoxyd.

*Unterchlorigsaures Eisenoxyd* scheint nicht zu bestehen. An der Luft getrocknetes Eisenoxydhydrat schmilzt im trocknen Chlorgas schnell zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche Indig entfärbt, und in der Siedhitze alles Chlor entwickelt, Eisenoxyd lassend. GROUVELLE. Die Absorption erfolgt langsam; die Lösung wirkt entfärend, entwickelt beim Erhitzen Chlor und unterchlorige Säure unter Absatz des Oxyds; sie scheint Anderthalbchloreisen nebst freier unterchloriger Säure zu enthalten, die sich beim Erhitzen wieder zu Chlor und Eisenoxyd zersetzen. Wässrige unterchlorige Säure löst kein Eisenoxyd auf; und beim Vermischen von unterchlorigsaurem Kalk mit schwefelsaurem Eisenoxyd fällt mit dem schwefelsauren Kalk das Eisenoxyd nieder, während in der Flüssigkeit freie unterchlorige Säure bleibt. BALARD.

D. *Ueberchlorsaures Eisenoxydul*. — Durch Füllen des Eisenvitriols mit überchlorsaurem Baryt, Filtriren und Verdunsten erhält man lange farblose Nadeln, die sich lange an der Luft halten, dann nach Art des Eisenvitriols oxydiren. Sie verpuffen kaum auf glühenden Kohlen. In der Lösung bildet sich beim Abdampfen an der Luft etwas Oxydsalz. SEBULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 305).

#### Eisen und Fluor.

A. *Einfach-Fluor-Eisen*,  $\text{FeF}$ , und *einfach-flusssaures Eisenoxydul*. — Das Eisen löst sich in erwärmter wässriger Flusssäure unter Wasserstoffgasentwicklung auf. Die abgedampfte Flüssigkeit liefert weisse, aber an der Luft blassgelb werdende, rectanguläre Tafeln. Diese verwandeln sich bei gelindem Erhitzen unter Wasserverlust in trocknes Einfachfluoreisen, welches sich beim Glühen an der Luft nicht verändert; bei raschem Erhitzen dagegen entwickelt sich neben Wasser auch ein wenig Flusssäure, und der Rückstand erscheint durch beigemengtes Eisenoxyd geröthet. Die Krystalle lösen sich schwierig in reinem Wasser, leichter in Flusssäure haltendem. Alkalien fällen daraus Eisenoxydhydrat. — Das Einfachfluoreisen gibt mit Fluor-Alkalimetallen farblose, schwierig lösliche Verbindungen. BERZELIUS.

B. *Anderthalb-Fluor-Eisen*,  $\text{Fe}^2\text{F}^3$ , und *dreifach-flusssaures Eisenoxyd*. — Man sättigt wässrige Flusssäure mit Eisenoxydhydrat. Die farblose Lösung setzt beim Abdampfen blass fleischrothe Krystalle von süßem und herbem Geschmacke ab. Diese lösen sich wieder vollständig, aber langsam in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit. — Das

Anderthalbfluoreisen gibt mit andern Fluormetallen Verbindungen, die meistens schwer- oder nicht löslich sind, sich jedoch meist erst beim Erwärmen des wässrigen Gemisches der 2 einfachen Fluormetalle absetzen. **BERZELIUS.**

**C. Eisenoxyd - Anderthalbfluoreisen, oder basisch-flusssaures Eisenoxyd.** — Fällt beim Versetzen der wässrigen Lösung von B mit überschüssigem Ammoniak nieder. Rostgelbes Pulver. **BERZELIUS.**

#### Eisen und Stickstoff.

**A. Stickstoff-Eisen.** — Trocknes Ammoniakgas über, in einer Röhre glühenden, Eisendrath geleitet, wird in Stickgas und Wasserstoffgas zersetzt; das Eisen wird dabei unter kaum merklicher Gewichtszunahme sehr spröde. **A. BERTHOLLET** (*Güb.* 30, 378). Die Gewichtszunahme beträgt nach 24stündigem Durchleiten des Ammoniakgases auf 100 Eisen bloß 0,2. **THÉNARD** (*Ann. Chim.* 85, 61; auch *Gilb.* 46, 287). Sie beträgt nach 9stündigem Durchleiten des Gases auf 100 Eisen bloß 0,15; nach 2stündigem Durchleiten des Gases erscheint das Eisen spröde, vom feinkörnigen Bruche des Stahls, lässt sich wie Stahl härten, und gibt dann am Stein Funken; aber nach 9stündigem Durchleiten ist es eher weicher, als gewöhnliches Eisen, lässt sich nicht mehr härten, und sein spec. Gew. hat sich von 7,788 auf 7,6637 vermindert. **SAVART** (*Ann. Chim. Phys.* 37, 326; auch *Pogg.* 13, 172). — Leitet man Ammoniakgas, durch Chlorcalcium und Kalihydrat von Wasser und Kohlensäure befreit, 6—8 St. durch glühendes Eisen, so nehmen 100 Th. desselben um 7 bis 11,5 Th. zu. [ $11,5 : 100 = 14 : 121,7$ ; es kommen also auf 1 At. Stickstoff mehr als 4 At. (128 Th.) und weniger als 5 At. (135 Th.) Eisen.] Das so erhaltene Stickstoffeisen ist weiß, spröde und selbst zerreiblich, von oft nur 5,0 spec. Gew., verhält sich gegen den Magnet und gegen Säuren wie anderes Eisen, verändert sich aber leichter in Luft und Wasser. Wasserstoffgas, über das glühende Stickstoffeisen geleitet, entzieht ihm Stickstoff unter Bildung von Ammoniak. Also reciproke Affinität. Das sich beim Auflösen des Stickstoffeisens in verdünnter Schwefelsäure entwickelnde Wasserstoffgas hält gegen 6 Proc. Stickgas beigemengt; auch beträgt das Wasserstoffgas weniger, als bei reinem Eisen, weil zugleich schwefelsaures Ammoniak gebildet wird. Bisweilen zeigt sich das Eisen nach dem Glühen in Ammoniakgas auf die oben angegebene Weise in seinen Eigenschaften verändert, und hat doch nicht an Gewicht zugenommen; hier war die Verbindung mit dem Stickstoff vorübergehend, reichte aber hin, die Atome des Eisens in eine andere Lage gegen einander zu bringen. **DESPRETZ** (*Ann. Chim. Phys.* 42, 122; auch *Pogg.* 17, 296).

**B. Salpetersaures Eisenoxydul.** — 1. Man fällt salpetersauren Baryt durch die angemessene Menge von Eisenvitriol und verdunstet das Filtrat im Vacuum neben Vitriolöl.

— 2. Man löst Eisen in sehr verdünnter Salpetersäure und befreit die Lösung vom Stickoxyd, welches sie grünbraun färbt, durch Aussetzen an die Luft. H. DAVY. Man füge zu dem mit Wasser übergossenen Eisen Salpetersäure, frei von salpetriger Säure und Chlor, in kleinen Antheilen, unter fleißigem Schütteln, so dass die Erhitzung nicht über 50° steigt; so oft Abkühlung eintritt, wird frische Säure zugefügt. Hierbei entwickelt sich kein Gas, sondern es bildet sich zugleich salpetersaures Ammoniak. BERZELIUS.  $[8\text{Fe} + 10\text{NO}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 8(\text{FeO}, \text{NO}_5) + \text{NH}_3, \text{NO}_5]$  1 Th. Salpetersäure mit 3 Th. Wasser gibt bei der Einwirkung auf Eisen kein Gas; mit 2 Th. Wasser anfangs Stickoxydul- mit wenig Stickoxyd-Gas, zuletzt bloß letzteres. PLEISCHL (*Schw.* 38, 461). — Die erhaltene blassgrüne Lösung muss beinahe bis zum Sieden erhitzt werden, wenn sich Eisenoxyd erzeugen und Stickoxydgas entwickeln soll. BERZELIUS (*Pogg.* 27, 121). — 3. Einfachschwefeleisen löst sich in verdünnter, mit Kältemischung umgebener, Salpetersäure, unter Entwicklung von Hydrothion, zu einer grünlichen Flüssigkeit, die durch die geringste Erwärmung in Oxydsalz verwandelt wird. BERZELIUS. — 4. Die Auflösung des Hammerschlags in concentrirter Salpetersäure liefert nach einiger Zeit fast farblose, rechtwinklig 4seitige, mit 2 Flächen zuge-schärfte, an der Luft zerfließende Säulen von scharfem Geschmacke. SCHÖNBEIN hält diese Krystalle für die des unten zu beschreibenden salpetersauren Oxyds. Die Lösung des Hammerschlags wird an der Luft oder durch Erhitzen, unter Absatz gelber Flocken, zu salpetersaurem Eisenoxyd. VAUQUELIN.

**C. Salpetersaures Eisenoxyd.** — Die nur nicht zu verdünnte Salpetersäure greift das Eisen sehr rasch, unter starker Wärmeentwicklung, unter Entbindung von Stickoxyd- und Stickoxydul-Gas, und unter Erzeugung von salpetersaurem Ammoniak an, und bildet, wenn sie überschüssig ist, eine braune Lösung, wenn sie mangelt, ein gelbbraunes basisches Salz.

**a. Saures.** —  $\alpha$ . Man löst Eisen, Eisenoxyd oder Oxydhydrat in erhitzter Salpetersäure. Das trockne Oxyd löst sich sehr langsam in Salpetersäure, weit schwieriger, als in Salzsäure. — Die gelbbraune Lösung wird beim Verdunsten syrupartig, und lässt dann einen braunen Rückstand, welcher bei schwachem Erhitzen die Säure verliert, so dass erst basisches Salz, dann reines Oxyd bleibt.

$\beta$ . Mischt man 1 Maafs der concentrirten Lösung  $\alpha$  mit 5 M. Wasser und erhitzt das gelbe Gemisch allmählig zum Sieden, so färbt es sich tief blutroth, behält diese Farbe, ohne alle Trübung, beim Erkalten, und setzt dann beim Zufügen von etwas Salpetersäure das basische Salz  $\beta$ ,  $\beta$  ab, von welchem man die farblose Flüssigkeit schnell abfiltrirt, bevor sich der Niederschlag wieder löst. Das farblose Filtrat, bis zum Syrup abgedampft, dann im verschlossenen Gefäße sich selbst überlassen, krystallisirt in farblosen oder blassgelben Würfeln. Auch kann man die braune Lösung



a,  $\alpha$  mit mehr Salpetersäure versetzen; hierdurch wird sie grösstentheils entfärbt und bei nachherigem Wasserezusatz völlig, und gibt dann beim Abdampfen und Filtriren dieselben Würfel. Die gelbliche Farbe der Würfel verschwindet fast ganz beim Trocknen zwischen Fliesspapier, welches die Mutterlauge einzieht. — (FREY [Kastn. Arch. 14, 176] erhielt nach einer nicht weiter angegebenen Weise Rhomboeder mit abgestumpften Kanten; Winkel der Rhomben =  $78^\circ$  und  $102^\circ$ ). — Die Krystalle schmelzen schon unter  $50^\circ$ ; sie zerfliessen rasch an der Luft zu einer honiggelben Flüssigkeit, und lösen sich in jeder Wassermenge. Die etwas concentrirte Lösung färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen gelb, desto stärker, je höher die Temperatur; die sehr verdünnte färbt sich beim Kochen bleibend roth, und setzt dann, bei Zusatz von Salpetersäure nach dem Erkalten, wieder etwas basisches Salz b,  $\beta$  ab. SCHÖNBEIN (Pogg. 39, 141).

b. *Basisches*. — a. Fällt nieder beim Verdünnen und Kochen der mit Eisenoxyd völlig gesättigten Salpetersäure; beim Versetzen von a,  $\alpha$  mit einer unzureichenden Menge von Alkali; bildet sich auch bei der Digestion von Eisenoxydhydrat mit der sauren Lösung a,  $\alpha$ , oder mit weniger Salpetersäure, als zur Auflösung erforderlich ist; beim Kochen der möglichst wenig überschüssige Säure enthaltenden sehr verdünnten Lösung von a,  $\alpha$ , und beim behutsamen Erhitzen der zur Trockne abgedampften Lösung von a,  $\alpha$ . — Braun, im feuchten Zustande gallertartig und in ganz reinem Wasser mit rother Farbe theilweise löslich. BERZELIUS. Das durch Erhitzen von a,  $\alpha$  erhaltene enthält nach GROUVELLE 81,26 (4 At.) Oxyd, 14,06 (1 At.) Säure und 4,68 (2 At.) Wasser.

$\beta$ . — Die Bereitung s. bei a,  $\beta$ . Ochergelbes Pulver, löst sich leicht, mit tief blutrother Farbe, in reinem Wasser. Die Lösung, abgedampft, gesteht in der Kälte zu einer schwarzbraunen Gallerte. Salpetersäure fällt aus der wässrigen Lösung wieder einen Theil des Salzes. Das trockne Salz löst sich langsam in kalter, schnell in warmer Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich, wie die von a,  $\beta$  verhält. SCHÖNBEIN.

Beim Ueberrätigen eines Eisenoxydulsalzes mit wässrigem Ammoniak und Filtriren erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche sich an der Luft schnell grün, dann braun trübt durch Bildung erst von Oxydulhydrat, dann von Oxydhydrat. Hieraus glaubte man schliessen zu müssen, das Eisenoxydulhydrat sei in Ammoniak löslich. Aber dieselbe Flüssigkeit entsteht auch, wenn das Ammoniak nicht im Ueberschuss zugefügt wird. Das Filtrat hält nämlich ein Doppelsalz, in welchem ein Theil der Säure des Eisensalzes mit Eisenoxydul, der andere mit Ammoniak verbunden ist; das beigemischte überschüssige Ammoniak vermag das gelöst gebliebene Oxydul nicht zu fällen, als im Verhältniss, wie es durch den Luftzutritt in Oxyd übergeht. — Auch fand GROTHIUS (Schw. 30, 70), dass sich das Eisen nicht in wässrigem Ammoniak löst, und dass es aus Kupferoxydammoniak kein Kupfer fällt, und sich nicht darin löst.

D. *Eisenoxyd-Ammoniak*? — Alles natürliche und künstliche Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat, einige Zelt der Luft dargeboten, zeigt sich ammoniakhaltig (I, 826).

**E. Kohlensaures Eisenoxyd-Ammoniak.** — Uebersättigt man ein Eisenoxydsalz mit concentrirtem kohlensauren Ammoniak, so löst sich das gefällte Eisenoxydhydrat allmählig wieder in der Flüssigkeit auf. Die satt braunrothe Flüssigkeit lässt das Oxydhydrat beim Verdünnen mit Wasser nach einiger Zeit wieder fallen. — Eisenoxydhydrat, aus salzsaurem Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt und mit Kali ausgekocht, zeigt sich nach GROTTHUS in kohlensaurem Ammoniak unlöslich; also trägt die Gegenwart des bei der Fällung erzeugten Ammoniaksalzes zur Wiederauflösung des Hydrats bei.

**F. Phosphorsaures Eisenoxydul-Ammoniak.** — Man versetzt die Lösung von 14 Th. Eisen in heisser Salzsäure mit etwas schwefligsaurem Ammoniak, fügt hierzu in der Hitze die ausgekochte wässrige Lösung von 100 Th. krystallisirtem gewöhnlichen halb-phosphorsauren Natron, welches sogleich weißes phosphorsaures Eisenoxydul fällt, setzt zum Gemisch Ammoniak in geringem Ueberschuss, verstopft sogleich den mit der Flüssigkeit ganz gefüllten Kolben, schüttelt, und wartet, bis der anfangs flockige Niederschlag sich nach einigen Minuten in zarte, schnell zu Boden sinkende Blättchen verwandelt hat. Sollte er flockig bleiben, so erhitzt man wieder, etwa unter Zusatz von etwas Salmiak; sollte nur ein Theil des Niederschlags krystallisch werden, so schlämmt man die leichtern Flocken von den Blättchen ab. Hierauf bringt man die Blättchen, auf welche die Luft nicht mehr oxydirend wirkt, aufs Filter, wäscht sie mit ausgekochtem Wasser und trocknet. Dem Wasser darf kein Ammoniak beigelegt werden, weil dieses sogleich Oxydation einleitet, so dass auf dem Filter Oxydhydrat bleibt, während das Wasser braun abläuft; daher muss auch bei der Bereitung des Gemisches zu viel Ammoniak vermieden werden. — Grünweisse, sehr zarte Blättchen, die, auf die Hand gerieben, sie gleichsam versilbern; luftbeständig. Verliert, an der Luft erhitzt, Wasser und Ammoniak, und lässt zuerst grünliches phosphorsaures Oxydul, 77 Proc. betragend, dann gelbweißes phosphorsaures Oxyd. Entwickelt mit Kalilauge Ammoniak, und geht beim Kochen damit unter Verlust der Phosphorsäure in Oxydoxydul von der Form der Blättchen über. Löst sich selbst in kochendem Wasser nicht. Löst sich noch feucht schon in verdünnten Säuren leicht, nach dem Trocknen selbst in concentrirten schwierig und sparsam. OTTO (*J. pr. Chem.* 2, 409).

			OTTO.
NH <sup>3</sup>	17	9,17	8,77
2FeO	70	37,76	77,00
cPO <sup>5</sup>	71,4	38,51	
3HO	27	14,66	

NH<sup>4</sup>O, 2FeO, cPO<sup>5</sup> + 2Aq 185,4 100,00

Diese Zusammensetzung entspricht der des bei 100° getrockneten phosphorsauren Bittererde-Ammoniaks (II, 248). GRAHAM.

Der grünliche Niederschlag, welchen Ammoniak mit saurem phosphorsauren Eisenoxydul gibt, löst sich in einem Ueberschusse des Ammoniaks wieder auf. A. VOGEL.

**G. Phosphorsaures Eisenoxyd-Ammoniak.** — Das weisse phosphorsaure Eisenoxyd löst sich mit brauner Farbe in wässrigem Ammoniak, welches durch Abdampfen wieder entfernt werden kann. DÜBEREINER (*Schw.* 26, 271).

**H. Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak.** — Man lässt die Lösung von 66 Th. (1 At.) schwefelsaurem Ammoniak und 138 Th. (1 At.) Eisenvitriol krystallisiren. Auch beim Vermischen gleicher Maasse von gesättigten Lösungen des Eisenvitriols und Salmiaks schiefst allmählig dasselbe Salz an, während Einfach-chloreisen-Salmiak gelöst bleibt. A. VOGEL. — Die Krystalle =  $\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3 + \text{FeO}, \text{SO}_3 + 6\text{Aq}$  sind isomorph mit denen des schwefelsauren Bittererde-Ammoniaks (II, 243) und vielen andern. Fig. 84. MITSCHERLICH. vgl. MARX (*Schw.* 54, 465). Die durch Umkrystallisiren gereinigten Krystalle sind wasserhell, sehr hart, verwittern etwas unter  $100^\circ$ , blähen sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Verlust von Wasser, Ammoniak und schwefelsaurem Ammoniak, zu einer weissen Masse auf, werden durch Vitriolöl, welches Wasser entzieht, undurchsichtig, und lösen sich viel weniger in Wasser, als der Eisenvitriol. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 2, 192).

**I. Schwefelsaures Eisenoxyd-Ammoniak.** — a. *Basisches.* — Fällt aus einer Auflösung des Eisens in einem verdünnten Gemisch aus Schwefelsäure und Salpetersäure, beim Aussetzen an die Luft, als ein Ocher nieder, welcher beim Erhitzen Wasser und Ammoniak, dann schweflige Säure entwickelt, nicht durch Kali zersetzbar ist, und sich höchst schwierig in Salzsäure löst. BERZELIUS.

b. *Zweifach.* — Man fügt zu der Lösung des Ammoniak-eisenalauns so lange Ammoniak, bis der Niederschlag eben anfängt, sich nicht wieder zu lösen, und lässt das dunkelbraune Gemisch freiwillig verdunsten. — Durchsichtige, gelbbraune, kurze, regelmässige 6seitige Säulen, in  $2\frac{1}{4}$  Th. kaltem Wasser löslich. MAUS (*Pogg.* 11, 79).

			MAUS.
$2\text{NH}_3$	34	10,49	10,30
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	78	23,92	23,75
$4\text{SO}_3$	160	49,08	49,20
$6\text{HO}$	54	16,57	16,75

---

$2(\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3) + \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3 + 4\text{Aq}$  326 100,00 100,00

---

c. *Dreifach.* — Schiefst aus einem Gemisch von schwefelsaurem Ammoniak und dreifach-schwefelsaurem Eisenoxyd in farblosen, regelmässigen Oktacdern und Cubooktacdern (Fig. 3 u. 4), nach KOPP von 1,712 spec. Gew., an. In 3 Th. Wasser von  $15^\circ$  löslich. FORCHHAMMER. Die etwa eintretende gelbliche Färbung rührt vom überschüssigen Eisensalze her, und verschwindet beim Umkrystallisiren. FORCHHAMMER (*Ann. Phil.* 5, 406); BERZELIUS (*Afhandlingar B.* 3; auch *Seher. Ann.* 7, 228); MITSCHERLICH.

			FORCHHAMMER.
NH <sup>3</sup>	17	3,54	
Fe <sup>2</sup> O <sub>3</sub>	78	16,25	16,470
Al <sup>2</sup> O <sub>3</sub>			0,260
4 SO <sub>3</sub>	160	33,33	34,596
25 HO	225	46,98	48,480
<hr/>			
NH <sup>4</sup> O, SO <sub>3</sub> + Fe <sup>2</sup> O <sub>3</sub> , 3 SO <sub>3</sub> + 24 Aq	480	100,00	

**K. Anderthalbbromeisen-haltendes Hydrobrom-Ammoniak.** — Die wässrige Lösung von 3 Th. Anderthalbbromeisen und 1 Th. Hydrobrom-Ammoniak liefert bei gelindem Verdunsten hellrothe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, bei der Fällung mit Ammoniak 2,47 Proc. Eisenoxyd liefernd, an der Luft nicht feucht werdend, leicht in Wasser löslich und daraus beim Verdunsten mit geringerem Eisengehalt anschießend, während eine eisenreichere Mutterlauge bleibt. LÖWIG.

**L. Einfachchloreisen-Ammoniak.** — Einfachchloreisen verschluckt begierig Ammoniakgas und schwillt zu einem weissen Pulver auf, welches beim Erhitzen sein Ammoniak wieder verliert, aber beim Hinzufügen von Wasser zum Theil in salzsaures Ammoniak und in Eisenoxydulhydrat zerfällt. FARADAY.

**M. Einfachchloreisen-Salmiak oder Einfach-Chloreisenammonium.** — 1. Man kocht bei abgehaltener Luft gesättigte Salmiaklösung mit Eisenfeile, wobei sich Wasserstoffgas und Ammoniakgas verflüchtigt, und lässt zum Krystallisiren erkalten. HISINGER u. BERZELIUS (*Güb.* 27, 278). — 2. Man mischt gesättigte Lösungen des Eisenvitriols und Salmiaks zu gleichen Maassen, lässt das schwefelsaure Eisenoxydul Ammoniak anschießen, verdunstet die abgegosene Flüssigkeit zum Krystallisiren, und trennt die Krystalle mechanisch vom zugleich angeschossenen Salmiak. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 2, 192). — 3. Man stellt die heifs bereitete und filtrirte wässrige Lösung von 1 Th. Einfachchloreisen und 4 Salmiak 24 Stunden lang im verschlossenen Gefässe hin, trocknet die Krystalle möglichst schnell, und bewahrt sie in gut verschlossenen Gefässen. WINCKLER (*Repert.* 59, 171). — Nach (1) blaugrüne Krystalle, die sich an der Luft mit Eisenoxydulhydrat bedecken, und deren wässrige Lösung bei abgehaltener Luft nicht durch Ammoniak gefällt wird. HISINGER u. BERZELIUS. — Nach (2) citronengelbe durchsichtige Oktaeder, an der Luft weder zerfließend, noch verwitternd, beim Erhitzen Salmiak entwickelnd, leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich. A. VOGEL. — Nach (3) wasserhelle Rhomboeder, von scharf salzigem, dann schrumpfenden Geschmack, 11,2 Proc. Einfachchloreisen haltend, sich an der Luft gelb färbend, reichlich in Wasser löslich. WINCKLER.

**N. Anderthalbchloreisen-Ammoniak.** — Anderthalbchloreisen absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur das Ammoniakgas langsam, unter schwacher Wärmeentwicklung, ohne

sein Ansehen zu ändern. Ein Theil der Verbindung verflüchtigt sich beim Erhitzen unzersetzt, der andere lässt Einfachchloreisen. Sie zerfließt langsamer an der Luft, als das Anderthalbchloreisen für sich; grössere Mengen lösen sich in Wasser unter Zischen; die Lösung ist dunkelroth und klar. H. ROSE (*Pogg.* 24; 302).

	H. ROSE.		
NH <sup>3</sup>	17	9,59	9
Fe <sup>2</sup> Cl <sup>3</sup>	160,2	90,41	91
NH <sup>3</sup> , Fe <sup>2</sup> Cl <sup>3</sup>	177,2	100,00	100

O. *Anderthalbchloreisen-Salmiak* oder *Anderthalb-Chloreisenammonium*. — 1. Die Lösung von Salmiak in sehr überschüssigem salzsauren Eisenoxyd liefert beim Verdunsten unter einer lufthaltenden Glocke neben Vitriolöl granatrothe Krystalle des 2 u. 1gliedrigen Systems, die sich leicht für regelmässige Oktaeder halten lassen, und welche durch Wasser nicht auf die Weise zersetzt werden, wie die entsprechende Chlorkalium-Verbindung. FRITZSCHE (*J. pr. Chem.* 18, 484). — 2. Bei gelindem Abdampfen eines solchen Gemisches erhielt ich sehr zerfließliche Rectangulär-Oktaeder, an 2 Grundkanten und an den  $\frac{1}{4}$  Grundecken abgestumpft.

	Krystallsirt.		FRITZSCHE.		Oder:	
2NH <sup>4</sup>	86	12,63			2NH <sup>3</sup> , HCl	106,8 37,47
2Fe	54	18,95	19,47		Fe <sup>2</sup> Cl <sup>3</sup>	160,2 56,21
5Cl	177	62,10	61,66		2H <sup>2</sup> O	18 6,32
2H <sup>2</sup> O	18	6,32				
2NH <sup>4</sup> Cl + Fe <sup>2</sup> Cl <sup>3</sup> + 2Aq				285	100,00	

P. *Anderthalbchloreisen-haltender Salmiak*. — Die Lösung von 3 bis 24 Th. Salmiak und von  $\frac{1}{4}$  Th. Anderthalbchloreisen in Wasser gibt beim Abdampfen morgenrothe, durchsichtige Krystalle. Dieselben sind nach GEIGER bei mittlerem Gehalt an Anderthalbchloreisen spitze, bei sehr geringem oder bei grossem stumpfe Rhomboeder, und auch nach MARX (*Schw.* 54, 304) sind es Rhomboeder; sie zeigen sich aber aus vielen kleinen Würfeln nicht ganz regelmässig zusammengefügt, wodurch die Würfelgestalt etwas verschoben wird. Gm. — Der Eisengehalt ist gering und veränderlich. Wandte man auf 1 Th. Anderthalbchloreisen 24 Th. Salmiak an, so halten die Krystalle 0,85 Proc. Anderthalbchloreisen; bei 14 Salmiak halten sie 1,93 und bei 3 Salmiak 5,19 Procent. Die Mutterlauge von letzteren Krystallen liefert bei weiterem Abdampfen braunrothe Krystallkörner, 5,75 Proc. Anderthalbchloreisen haltend. GEIGER. Bei 10 Salmiak halten die Krystalle 0,86 Proc. Chloreisen. WINCKLER (*Repert.* 67, 155). Die Krystalle werden beim Erhitzen gelb und undurchsichtig, und entwickeln zuerst Salmiak, dann Anderthalbchloreisen. Sie lösen sich in 3 Th. kaltem Wasser; die höchstens 5,12 Proc. Anderthalbchloreisen haltenden werden blofs in feuchter Luft feucht, die mit 5,75 Proc. auch in trocknerer. GEIGER (*Repert.* 13, 422). Aus ihrer wässrigen Lösung schiefst beim Abdampfen zuerst fast reiner Salmiak an, dann immer eisenreicherer, erst gelber, dann rother, und es bleibt eine noch eisenreichere Mutterlauge.

Zu diesen Gemischen aus Aunderthalbchloreisen und Salmiak gehören die *eisenhaltigen Salmiakblumen*, *Flores Salis ammoniaci martiales*. — 1. Man sublimirt 16 Th. Salmiak mit 1 Eisenoxyd, wobei sich Ammoniak entwickelt; oder mit 1 Eisenfeile, wo zugleich Wasserstoffgas frei wird und sich Einfachchloreisen-Salmiak erzeugt, welcher aber durch einigen Luftzutritt, unter Zurücklassung von Eisenoxyd, zu Aunderthalbchloreisen-Salmiak wird. — 2. Man sublimirt ein durch Abdampfen erhaltenes Gemisch von 12 Th. Salmiak und von salzsaurem Eisenoxyd, welches aus 1 Eisenfeile bereitet ist. — 3. Man löst in Wasser 16 Th. Salmiak und 1 Aunderthalbchloreisen, und dampft zur Trockne ab. — Einige Pharmacopöen schreiben jedoch die Bereitung der oben beschriebenen Krystalle vor. — Gelbe Salzmasse, um so gelber und zerfließlicher, je reicher an Eisen.

## Eisen und Kalium.

**A. Eisen-Kalium.** — Bildet sich bei der Darstellung des Kaliums nach Nro. 2 (II, 4, unten), wenn sich im untern Ende des Flintenlaufs, wo er aus dem Ofen heraustritt, Eisenstücke befinden. — Weisser als Eisen, dehnbar, weich, so dass es oft Eindrücke vom Nagel annimmt; schmelzbarer als Eisen. — Oxydirt sich an der Luft, braust mit Wasser und wässrigen Säuren auf. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

**B. Eisenoxyd-Kali.** — 1. Schmelzt man Kalihydrat in einem eisernen Tiegel, so löst Wasser nach dem Erkalten mit dem Kali etwas Eisenoxyd auf. — 2. Bei 1stündigem Kochen von frischgefälltem Eisenoxydhydrat mit concentrirter Kalilauge erhält man eine sehr blassgelbe Flüssigkeit, etwas Eisenoxyd haltend. CHODNEW (*J. pr. Chem.* 28, 221).

**C. Eisensaures Kali.** — BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 51, 105) fand, dass Eisenoxyd, mit der 4- bis 6-fachen Menge Kalihydrat im Silbertiegel geglüht, sich im Kali löste, aber beim Auflösen in Wasser, unter Sauerstoffgasentwicklung, wieder abschied; diesen Sauerstoff leitete er jedoch nicht von gebildeter Eisensäure, sondern von Kaliumhyperoxyd ab. — Das eisensaure Kali entsteht beim Glühen von Eisen oder Eisenoxyd mit Salpeter oder Kaliumhyperoxyd, oder, wenn Luft hinzutritt, mit Kalihydrat; beim Einwirken von Chlor auf in concentrirtem Kali vertheiltes Eisenoxyd, FREMY (*J. Pharm.* 27, 97; auch *J. pr. Chem.* 26, 108); und auf galvanischem Wege.

**Darstellung des trocknen Salzes.** 1. Man glüht Eisenoxyd einige Minuten sehr heftig mit Salpeter und Kalihydrat. Bei zu schwachem Glühen bleibt salpetrigsaures Kali unzersetzt, welches dann bei Wasserzusatz die Eisensäure zu Oxyd reducirt. FREMY. — Man trägt ein Gemeng von 1 Th. feingeriebenem Eisenoxyd und 4 Th. Salpeter in einen Tiegel, welcher das Doppelte fasst, kittet den Deckel fest auf, doch so, dass ein Ausgang für die Gase bleibt, und erhitzt bei 6 Unzen Gemeng 1 Stunde lang, bei kleineren Mengen kürzere Zeit, bis zu starkem Rothglühen, aber nicht stärker. DENHAM SMITH (*Phil. Mag.* J. 23, 217). — 2. Man glüht Eisenfeile mit Salpeter. FREMY. — Man trägt ein inniges Gemenge von 1 Th. feingepulvertem Eisen und 2 trockenem Salpeter in einen geräumigen, dunkelrothglühenden Tiegel, und nimmt diesen aus dem Ofen, sobald an einer Stelle die Verpuffung mit weißem Nebel begiunt, die sich von da schnell durch die ganze Masse verbreitet. Bei zu hoher Temperatur wird die Verbin-

nung wieder zersetzt. H. TROMMSDORFF (N. Br. Arch. 29, 104). — Ist hierbei der Tiegel zu heiss, so schmilzt der Salpeter, ohne zu verpuffen; man muss dann die Masse in einen eisernen Mörser ausgießen und nach dem Erkalten wieder in den Tiegel bringen. Der Tiegel glühe daher nur am Boden und einige Zoll darüber deutlich, und man werfe das Gemenge in die Mitte und etwas zur Seite; die, übrigens gefahrlose, Verpuffung erfolgt in einigen Secunden unter lebhaftem Erglühen und Anschwellen der Masse. Man nimmt den Tiegel während oder gleich nach dem Verpuffen aus dem Feuer, und nimmt die weiche, etwas bröckliche Masse mit einem eisernen Löffel heraus. Da jedoch dem so erhaltenen eisensauren Kali salpetrigsaures beigemengt ist, so entfärbt sich seine rothe Lösung in Wasser schnell. WACKENRODER (N. Br. Arch. 83, 41). — 3. Man glüht Eisenoxyd längere Zeit mit Kalihydrat. FREMY. — Die nach einer dieser Weisen erhaltene rothbraune oder röthliche, sehr zerfließliche Masse wird schnell gepulvert und in trocknen, gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

*Wässriges eisensaures Kali.* 1. Man löst das trockne Salz in kaltem Wasser. Da bei dieser Auflösung Wärmeentwicklung eintritt, durch welche ein Theil des Salzes zersetzt wird, so ist eiskaltes Wasser nöthig; doch entwickelt sich dabei immer etwas Sauerstoffgas, vielleicht von Kaliumhyperoxyd herrührend; die Lösung wird durch Subsidiiren und Decanthiren, nicht durch Filtriren, vom Ungelösten getrennt. D. SMITH. — 2. Man leitet Chlorgas durch sehr concentrirtes Kali, in welchem Eisenoxydhydrat vertheilt ist, bis sich dieses mit rother Farbe gelöst hat. FREMY. — Bei 5 Th. frischgefälltem, zwischen Papier ausgepressten Eisenoxydhydrat, 10 Kalihydrat und 16 Wasser und raschem Durchleiten von Chlor löst sich das Oxyd schnell in der sich erwärmenden Flüssigkeit, welche beim Erkalten chloresaures Kali absetzt; bei zu viel Wasser oder zu viel Eisenoxydhydrat bleibt die Flüssigkeit farblos. WACKENRODER. Das Chlor darf nicht im Ueberschusse einwirken, sonst zerstört es das Salz wieder. H. ROSE. — 3. Man leitet, nach POEGENDORFF's Vorgang, von einer Paarigen Grove'schen Batterie (I, 374) die + El. 24 Stunden lang mittelst eines Stückes englischen Gusseisens in mit Eis umgebenes, möglichst concentrirtes Kali; in dieses taucht ein Thoncylinder mit concentrirtem Kali, in welches eine Platinplatte die — El. leitet. Wenn die Kalilösung verdünnter ist, erhält man ein weniger haltbares Präparat. Fast nur im Anfange entwickelt sich an der Eisenplatte Sauerstoffgas; bei langer Wirkung setzen sich an dieselbe mikroskopische Krystalle von eisensaurem Kali; auf die Platinplatte schlägt sich wenig Eisen nieder. H. ROSE (Pogg. 59, 815).

Das wässrige eisensaure Kali ist satt amethystroth oder kirschroth gefärbt, und lässt nur in dünnen Schichten das Licht durch. — Die Lösung entfärbt sich bei längerem Stehen unter Entwicklung von Sauerstoffgas und Fällung von Eisenoxydhydrat, um so schneller, je verdünnter und wärmer sie ist. FREMY. Die nach (2) erhaltene concentrirte Lösung zeigt sich in verschlossenen Gefäßen noch in einigen Monaten nicht ganz zersetzt, und lässt beim Abdampfen einen rothen Rückstand. D. SMITH. Bei 100° erfolgt die Entfärbung augenblicklich. FREMY. Die nach (3) erhaltene concentrirte Lösung hält die Siedhitze aus, doch setzt sie nachher schneller Eisenoxyd ab, als wenn sie nicht gekocht wurde; sie ist überhaupt viel haltbarer als die nach (2) erhaltene, bleibt nach Monaten dunkelroth gefärbt, und hat nur wenig Oxyd abgesetzt. Die Verdünnung

mit Lösungen verschiedener Kali- und Natron-Salze wirkt weniger zersetzend, als die mit reinem Wasser. Hat die Lösung nach längerem Stehen alles Eisenoxyd abgesetzt, so erscheint sie grün, durch mangansaures Kali, vom Mangan im Gusseisen herrührend. H. ROSE. — Schwefel- oder Salpeter-Säure bilden Eisenoxyd- und Kalisalz unter Sauerstoffgasentwicklung, FREMY, Salzsäure unter Chlorentwicklung, D. SMITH; bei weniger Säure fällt das Eisenoxyd nieder, FREMY. Mit Zinksalzen entwickelt die Lösung Sauerstoffgas; aus Mangan- oder Nickel-Salzen fällt sie Hyperoxyd. SMITH. Auch andere schwere Metallsalze und Alaun entfärben die Flüssigkeit, unter Fällung der Basis nebst Eisenoxyd. WACKENRODER. — Durch desoxydirende Stoffe wird die Verbindung schnell zersetzt. Schweflige Säure gibt schwefelsaures Kali unter Fällung von Eisenoxyd. H. ROSE. Hydrothiongas färbt die Lösung (2) dunkelgrün, durch Bildung von Schwefeleisen, WACKENRODER; es verwandelt die concentrirte Lösung (3) in eine schwarze Masse, welche mit viel Wasser eine tief grüne Flüssigkeit bildet. H. ROSE. — Ammoniak und alle Ammoniaksalze zersetzen die Verbindung, weil das freiwerdende Ammoniak die Eisensäure zu Oxyd reducirt. WACKENRODER, H. ROSE. — Eben so wirken alle organische Körper, daher sich die Lösung nicht durch Papier seihen lässt. FREMY. Klee- oder Kohlensäure entwickelt kohlensaures und Sauerstoff-Gas. D. SMITH. Trauben-, wein- und äpfelsaure Alkalien entfärben die Flüssigkeit rasch, ohne Fällung von Eisenoxyd; citronensaure Alkalien wirken sehr langsam, unter Fällung von Eisenoxyd. Klee-, essig-, ameisen- und benzoe-saures Kali entfärben so langsam, wie die unorganischen Salze des Kali's, und bernsteinsaures wirkt noch langsamer. Weingeist (wie es scheint, unter Bildung von Aldehyd), Zucker und Eiweiß entfärben schnell, ersterer unter Fällung von Eisenoxyd, letztere ohne diese. H. ROSE. Auch Cyaneisenkalium wirkt entfärbend. WACKENRODER.

Die Lösung (1), bis zur völligen Entfärbung gekocht, entwickelt auf 100 Th. niederfallendes Eisenoxyd 25,67 Th. Sauerstoffgas. [Dieses beträgt auf 39 Th. ( $\frac{1}{2}$  At.) Eisenoxyd 10,01 Th. (nicht ganz  $1\frac{1}{2}$  At.) Sauerstoff.] Da die Flüssigkeit nur durch Decanthiren vom ungelösten Eisenoxyd geschieden war, so konnte noch etwas Oxyd in ihr suspendirt und daher im Verhältniss zu diesem zu wenig Sauerstoff gefunden sein. Bei der Annahme, die Eisensäure sei  $\text{FeO}_3$ , müssten sich auf 39 Th. Eisenoxyd 13 Th. Sauerstoff entwickeln. D. SMITH. — Leitet man durch die Lösung (3) schwefligsaures Gas bis zur Entfärbung, und bestimmt die Menge des gefällten Eisenoxys und der erzeugten Schwefelsäure (durch Fällung des mit Salzsäure übersättigten Filtrats mit salzsaurem Baryt), so erhält man auf 349,8 Th. (3 At.) schwefelsauren Baryt in verschiedenen Versuchen folgende Mengen Eisenoxyd: 73,1; 78,3; 81,9, also annähernd 78 Th. (1 At.). Hiernach ist die Eisensäure =  $\text{FeO}_3$ ; bei ihrer Zersetzung durch schweflige Säure entstehen auf 1 At. Eisenoxyd 3 At. Schwefelsäure.  $2\text{FeO}_3 + 3\text{SO}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$ . H. ROSE. Wenn man 1 Th. Eisenoxyd bloß mit 2 Th. salpetersaurem Kali (oder besser salpetersaurem Natron) wie oben glüht (III, 251, 1), so erhält man beim Auflösen in Wasser eine schön grüne Lösung, der des Chamäleons ähnlich, immer mit rothem Salz gemischt; dieses zersetzt sich aber zuerst, während sich das grüne in verschlossenen Gefäßen länger hält. Letzteres scheint eine Säure mit weniger Sauerstoff zu enthalten. Chlor färbt die Lösung roth; auch Säuren röthen die Flüssigkeit unter Sauerstoffgasentwicklung, und entfärben sie dann. Die grüne



Flüssigkeit lässt sich ohne Zersetzung durch Papier seihen, wird aber bei längerer Berührung mit organischen Stoffen ebenfalls zersetzt. D. SMITH.

**D. Kohlensaures Eisenoxyd-Kali.** — STAHL's alkalische Eisentinctur. — Beim Uebersättigen eines Eisenoxydsalzes mit concentrirtem kohlensauren Kali löst sich das gefällte Oxydhydrat wieder mit blutrother Farbe auf. Die Auflösung wird sowohl durch Erhitzen, als durch Verdünnen mit Wasser oder mit wässrigem Kali unter Fällung des Eisenoxydhydrats zersetzt. HAUSMANN (*Scher. J. 4, 576*); PROUST (*N. Gehl. 3, 560*); DÖBEREINER (*Schw. 9, 1*). Frischgefalltes Eisenoxydhydrat ist nicht in concentrirtem kohlensauren Kali löslich, also scheint die Gegenwart des zugleich sich bildenden Kalisalzes zur Auflösung beizutragen. GOTTNUSS (*Schw. 30, 71*).

**E. Boron-Eisen-Kalium.** — In der Weisglühhitze vereinigen sich diese 3 Stoffe zu einer schwärzlichen, metallglänzenden Masse, welche die Electricität leitet, in Wasser schwach aufbraust und mit Salzsäure Eisenoxydul und Boraxsäure liefert. H. DAVY.

**F. Schwefel-Eisenkalium.** — a. Beim Glühen von Schwefelantimon mit Eisen, kohlensaurem Kali und Kohle erhält man eine leichtflüssige Schlacke. BERTHIER.

b. Eisenfeile, mit Kalischwefelleber-Lösung zusammengestellt, schwärzt sich, und ertheilt der Flüssigkeit eine grüne Farbe. VAUQUELIN.

c. Die nach (3) bereitete concentrirte Lösung des eisen-sauren Kali's verwandelt sich beim Durchleiten von Hydrothiongas in eine schwarze Masse, vielleicht  $\text{KS, FeS}^3$ ; dieselbe gibt mit Wasser eine dunkelgrüne Flüssigkeit und bleibt noch bei starker Verdünnung grün. Die Lösung hält sich lange an der Luft; bei anhaltendem Kochen wird die concentrirte Lösung unter Abscheidung von Schwefeleisen zersetzt; die verdünnte verändert sich nicht, außer dass sie bei jedesmaligem Kochen braun erscheint. H. ROSE (*Pogg. 59, 320*).

**G. Schwefelsaures Eisenoxydul-Kali.** —  $\text{KO, SO}^3 + \text{FeO, SO}^3 + 6\text{Aq.}$  — Durch Auflösen der Eisenfeile in erwärmtem, wässrigen, doppelt-schwefelsauren Kali. — Grünlliche Krystalle, von der Form des schwefelsauren Bittererde-Ammoniaks, von doppelter Strahlenbrechung und von herbem Geschmacke, an der Luft zerfallend. LINK (*Credt Ann. 1796, 1, 30*); MITSCHERLICH; BREWSTER (*Schw. 33, 344*).

**H. Schwefelsaures Eisenoxyd-Kali.** — a. Gelbeisenerz. Ochergelbe, homogene, derbe Platten von 2,78 bis 2,9 spec. Gew. und sachmuschligem bis erdigem Bruche. Gibt beim Erhitzen unter rother Färbung erst Wasser, dann schweflige Säure; theilt kochendem Wasser nichts mit; löst sich wenig in concentrirter Salzsäure, besser in Salpetersalzsäure. RAMMELSBERG (*Pogg. 43, 132*).

## Gelbeisenerz von Kolostruk.

## RAMMELSBERG.

KO	47,2	7,37	7,98
CaO			0,64
4 Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	312	48,78	46,74
5 SO <sup>3</sup>	200	31,25	32,11
9 HO	81	12,65	13,56

$$KO, SO^3 + 4(Fe^2O^3, SO^3) + 9Aq \quad 640,2 \quad 100,00 \quad 100,98$$

b. Bleibt beim Behandeln des Salzes c mit heissem Wasser als blassgelbes Pulver. ANTHON.

KO, SO <sup>3</sup>	87,2	8,09	8,0
6 Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	468	43,45	41,4
9 SO <sup>3</sup>	360	33,42	35,6
18 HO	162	15,04	15,0

$$KO, SO^3 + 3(2Fe^2O^3, 3SO^3) + 18Aq \quad 1077,2 \quad 100,00 \quad 100,0$$

c. Man fügt zu der wässrigen Lösung des Kali-Eisenauna so lange Kali, bis der Niederschlag anfängt, sich nicht wieder zu lösen, oder lieber noch weniger Kali, so dass viel Eisenaun unzersetzt bleibt, und lässt die dunkle Flüssigkeit in einer flachen Schale freiwillig verdunsten. — Gelbbraune, durchsichtige, zu Tafeln verkürzte regelmässig 6seitige Säulen, welche beim Erwärmen unter Beibehaltung der Form ihr Krystallwasser verlieren. Ihre Lösung in kaltem Wasser, wovon 6 Th. nöthig sind, zersetzt sich, falls die Lösung nicht zugleich Eisenaun enthält, bald in niederfallendes halb-schwefelsaures Eisenoxyd und gelöst bleibenden Eisenaun. MAUS (*Pogg.* 11, 78). — Dasselbe Salz wurde gelegentlich bei der Bereitung des Eisenauns erhalten: 1. Aus der Lösung von 78 Th. Eisenoxyd, 147 Vitriolöl und 87,2 schwefelsaurem Kali setzen sich, zum Theil noch während des Abdampfens, dunkelbraune Krystallrinden ab, vor dem Glühen unter rothbrauner Färbung das Wasser, beim Weissglühen Schwefelsäure entwickelnd, während Eisenoxyd mit schwefelsaurem Kali bleibt. Das Salz löst sich in 12,5 Th. Wasser von 10°, aber beim Erhitzen mit Wasser zerfällt es in Salz b und in eine rothbraune Lösung, bei deren Verdunsten zuerst Salz c, dann Eisenaun anschleift. ANTHON (*Repert.* 76, 361). — 2. Fügt man die kochende Lösung des schwefelsauren Kali's zu einer zu concentrirten des dreifach-schwefelsauren Eisenoxys, so entsteht ein geringer grüngelber krystallischer Niederschlag, von der unten folgenden Zusammensetzung, der aber bei mehrtägigem Stehen unter Bildung von Eisenaun wieder verschwindet. Auch wenn man den krystallisirten Eisenaun in wenig heissem Wasser löst, so setzt sich zuerst das grüngelbe Salz ab. W. RICHTER (*N. Br. Arch.* 23, 316).

	MAUS	ANTHON.	RICH- TER.
2 KO	94,4	24,43	23,1
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	78	20,19	20,8
4 SO <sup>3</sup>	160	41,41	41,7
6 HO	54	13,97	14,4
2(KO, SO <sup>3</sup> ) + Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , 2SO <sup>3</sup> + 6Aq	386,4	100,00	100,0
			99,7
			100,0

d. Fügt man zu wässrigem dreifach-schwefelsauren Kali so lange unter Schütteln kohlenaures Kali, als ohne bleibenden Niederschlag angeht, und versetzt die (sich sowohl beim Filtriren als beim Erhitzen trübende) dunkelbraune

Flüssigkeit mit sehr überschüssigem Weingeist, so entsteht ein, mit Weingeist zu waschender, hellrothgelber Niederschlag. Derselbe löst sich, noch feucht, in Wasser (nach dem Trocknen lässt dieses basisch-schwefelsaures Eisenoxyd ungelöst). Die wässrige Lösung setzt langsam beim Stehen, schneller beim Kochen hellgelben Ocher ab, ihre Farbe größtentheils verlierend. SOUBEIRAN (*Ann. Chim. Phys.* 44, 329).

			SOUBEIRAN.
2 KO	94,4	11,15	11,4
3 Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	234	27,64	26,6
8 SO <sup>3</sup>	320	37,81	37,0
22 H <sup>2</sup> O	198	23,40	24,0
<hr/>			
2(KO, SO <sup>3</sup> ) + 3(Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , 2SO <sup>3</sup> ) + 22 Aq	846,4	100,00	99,0

c. **Kali-Eisenalaun.** — Man löst 78 Th. Eisenoxyd in 147 Th. Vitriolöl, nebst Wasser in der Hitze, und fügt dazu 87,2 Th. schwefelsaures Kali; oder man oxydirt 276 Th. (2 At.) krystallisirten Eisenvitriol, mit 49 Vitriolöl versetzt, in der Siedhitze durch Salpetersäure, und fügt 87,2 Th. schwefelsaures Kali hinzu; oder man mengt nach HEINTZ 10 Th. gepulverten krystallisirten Eisenvitriol mit 4 Th. Salpeter und 5 Vitriolöl, erwärmt, bis sich keine salpetrige Säure mehr entwickelt, löst in der 4fachen Wassermenge von 80° und filtrirt. Bei längerem Hinstellen der concentrirten Lösung bei 0° oder etwas darüber schießt der Alaun an; indem man öfters die erhaltenen Krystalle herausnimmt, und nach einigem Abdampfen der Flüssigkeit wieder hinein bringt, erhält man sie sehr groß. Die Mutterlauge, mit etwas Schwefelsäure versetzt und abgedampft, scheidet ein weißes körniges Pulver oder eine Krystallrinde ab, Eisenalaun mit nur 8,5 bis 9 Proc. (3 At.) Krystallwasser, welcher, schnell mit kaltem Wasser gewaschen und in warmem gelöst, noch Oktaeder liefert. Die übrige Mutterlauge, noch weiter abgedampft, bis eine mit Flüssigkeit gemengte Salzmasse bleibt, dann wieder schnell gewaschen, lässt Alaun mit nur 2,9 bis 3,3 Proc. (1 At.) Wasser. Der käufliche Eisenalaun hält viel Alaunerde. W. HEINTZ (*Pogg.* 55, 331).

**Regelmäßige Oktaeder.** Blass violett, RICHTER, HEINTZ, Gm. Nach Andern farblos.

Der Eisenalaun bedeckt sich an der Luft langsam mit weißem Pulver. W. RICHTER. Er schmilzt in seinem Krystallwasser, und geht unter Verlust desselben in eine dem gebrannten Alaun ähnliche gelbweiße schwammige Masse über; verliert bei heftigem Glühen unter Schmelzung 24,4 Proc. Schwefelsäure und lässt ein Gemenge von 15,1 Proc. Eisenoxyd und 17 schwefelsaurem Kali. W. RICHTER (*Reper.* 76, 361). Durch die Wärme wird der Alaun in das Salz c, in dreifach-schwefelsaures Eisenoxyd und in freie Schwefelsäure zersetzt.  $2(KO, SO^3 + Fe^2O^3, 3SO^3) = [2(KO, SO^3) + Fe^2O^3, 2SO^3] + Fe^2O^3, 3SO^3 + SO^3$ . Trocknet man daher gepulverten Eisenalaun zwischen 60 und 100° über Vitriolöl, so wird er erst feucht und lässt dann ein braungelbes Pulver, welches, mit Wasser behandelt, wohl noch einige Oktaeder liefert, doch sind diese wahrscheinlich wieder erzeugter Alaun. HEINTZ. Auch beim Auflösen des Alauns in wenig heißem Wasser setzt sich zuerst grüngelbes Salz c ab, welches sich dann wieder zu Alaun auflöst. RICHTER. —

Der Eisenaun löst sich in 3 Th. Wasser von 12,5°. ANTHON.

	Krystallsirt.		ANTHON. W. RICHTER
KO	47,2	9,42	9,2
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	78	15,56	15,1
4SO <sup>3</sup>	160	31,92	32,2
24HO	216	43,10	48,5
KO, SO <sup>3</sup> + Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , 3SO <sup>3</sup> + 24Aq	501,2	100,00	100,0
			99,6

I. *Einfach-Chloreisenkalium*. — Die concentrirte Lösung der beiden Chlormetalle liefert beim Vermischen und Erkalten oder gelinden Abdampfen blaugrüne, wasserhaltende Krystalle. BERZELIUS.

K. *Anderthalb-Chloreisenkalium*. — Die Lösung des Chlorkaliums in überschüssigem salzsauren Eisenoxyd liefert beim Verdunsten unter einer Glocke neben Vitriolöl kleine gelbrothe Krystalle des 2 n. 1gliedrigen Systems. Wenig Wasser zieht aus ihnen das Chloreisen, während Krystalle von Chlorkalium bleiben, wie sich dieses unter dem Mikroskop wahrnehmen lässt. In mehr Wasser löst sich Alles, aber beim Verdunsten entstehen zuerst farblose Krystalle von Chlorkalium, dann gefärbte von Chloreisenkalium, und bei dieser Concentration lösen sich die Chlorkaliumkrystalle, ohne alles Erwärmen oder Umrühren, wieder auf, um in Krystalle von Chloreisenkalium überzugehen. FRITZSCHE (J. pr. Chem. 18, 483).

	Krystallsirt.		FRITZSCHE.
2KCl	149,2	45,57	44,72
2Fe	54	16,49	17,17
3Cl	106,2	32,44	31,39
2HO	18	5,50	
2KCl, Fe <sup>2</sup> Cl <sup>3</sup> + 2Aq	327,4	100,00	

L. *Einfach-Fluoreisenkalium*. — KF, FeF. — Fällt beim Vermischen des flusssauren Kali's mit schwefelsaurem Eisenoxydul nieder. Sehr blassgrüne, körnige, wenig in Wasser lösliche Krystalle. BERZELIUS.

M. *Anderthalb-Fluoreisenkalium*. — a. *Drittelsaures*. — Man tröpfelt wässriges Anderthalbfluoreisen in überschüssiges Fluorkalium. — b. *Halbsaures*. — Man verfährt umgekehrt. — In beiden Fällen erhält man kleine farblose, etwas in Wasser, besonders in heißem, lösliche Krystalle. BERZELIUS (Pogg. 4, 129).

a. 3KF, Fe <sup>2</sup> F <sup>3</sup> .			b. 2KF, Fe <sup>2</sup> F <sup>3</sup> .			BERZELIUS.
3K	117,6	41,44	2K	78,4	34,71	33,88
2Fe	54	19,08	2Fe	54	23,90	24,06
6F	112,2	39,53	5F	93,5	41,39	
	283,8	100,00		225,9	100,00	

#### Eisen und Natrium.

A. *Eisenoxyd-Natron*. — 78 Th. (1 At.) Eisenoxyd, mit überschüssigem geglähten kohlensauren Natron gemengt, Gmelin, Chemie B. III.

treiben beim Glühen 23,19 (wenig über 1 At.) Kohlensäure aus, ein strengflüssiges Gemisch bildend. Dieses ist nach dem Erkalten leberbraun, von fettglänzendem muschligen Bruche, wird an der Luft unter Aufnahme von Kohlensäure rothbraun und matt, tritt an kaltes oder heisses Wasser ätzendes Natron (nebst dem überschüssigen kohlensauren) ab, während Natron-freies Eisenoxyd bleibt, nach dem Trocknen brannschwarz, leicht in verdünnter Salzsäure löslich, wobei etwas Magneteisen (ungefähr 2,1 Proc. des Eisenoxyds betragend) zurückzubleiben pflegt. Gr. SCHAFFGOTSCH (*Pogg.* 43, 117).

**B. Kohlensaures Eisenoxyd-Natron.** — Wie kohlensaures Eisenoxyd-Kali.

**C u. D.** Mit *Borax* gibt Eisenoxyd auf Kohle in der innern Flamme ein dunkel buttelgrünes und bei noch vollständigerer Reduction zu Oxydul ein helleres blaugrünes Glas, welches sich bei wenig Eisen nach dem Erkalten farblos zeigt. Die Reduction wird durch Zusatz von Zinn beschleunigt. In der äussern Flamme entsteht ein gelbrothes Glas, welches beim Erkalten gelb, dann bei weniger Oxyd farblos wird, bei mehr gelb bleibt. — Das *Phosphorsalz* verhält sich gleich dem *Borax*. BERZELIUS.

**E. Schwefel-Eisennatrium.** — 1. Man schmelzt 2 Th. Schwefelkies mit 1 kohlensaurem Natron. — 2. Man schmelzt Schwefelantimon mit kohlensaurem Natron, Kohle und Eisen. — Dunkelgelb, gibt mit Wasser einen schwarzen Teig. BERTHIER.

**F. Basisch-schwefelsaures Eisenoxyd-Natron.** — Durch Verwitterung von, in Alaunschiefer eingesprengtem Schwefelkies gebildet. Derb, von erdigem Bruche und hellgelbem Pulver; gar nicht in Wasser, schwierig in Salzsäure löslich. Th. SCHERRER (*Pogg.* 45, 190).

		SCHERRER.		
NaO	31,2	5,00	5,30	
4 Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	312	49,98	49,68	
5 SO <sup>3</sup>	300	32,04	32,44	
9 HO	81	12,98	13,11	
NaO, SO <sup>3</sup> + 4(Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , SO <sup>3</sup> ) + 9Aq		624,2	100,00	100,38

#### Eisen und Baryum.

Durch Weissglühen eines Gemenges aus Eisen und Baryt, oder Strontian, oder Kalk, mit oder ohne Kohle, gelang es GAY-LUSSAC u. THÉNARD nicht, eines der in diesen Alkalien enthaltenen Metalle mit dem Eisen zu verbinden.

**A. Eisen-Baryum.** — LAMPADIUS (*Schw.* 15, 146) erhielt durch Weissglühen von 1 Th. Baryt mit 1 Eisenblech und  $\frac{1}{4}$  Kohlenstaub ein Metall, welches an der Luft bald zu Baryt und Eisenoxyd zerfiel. — CLARKE (*Gib.* 69, 374) schmelzte vor dem Knallgasgebläse 2 Th. Baryum mit 1 Eisen zu einem spröden, bleifarbigem Gemisch zusammen.

**B. Eisensaurer Baryt.** — Wässriges eisensaures Kali gibt mit verdünnten überschüssigen Barytsalzen einen voluminösen, dunkel kermesinrothen Niederschlag, der sich ohne Aenderung der Farbe waschen und bei 100° trocknen lässt.

**D. SMITH.** Der frische Niederschlag ist cochenillroth, der gewaschene und getrocknete rosenroth oder ziegelroth und hat aus der Luft etwas Kohlensäure angezogen. **WACKENRODER.** Bei behutsamem Erhitzen verliert er bloß Wasser und wird grün; bei stärkerem entwickelt er auch Sauerstoffgas, unter Entfärbung. Vor dem Trocknen ist er durch Säuren zersetzbar, auch durch Kohlensäure; langsamer durch Schwefelsäure, als durch einige andere Säuren. **D. SMITH.** Er bleibt mit Schwefelsäure blassroth gefärbt. **WACKENRODER.**

	Bei 100° getrocknet.		SMITH.
2BaO	153,2	56,08	52,81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78	28,55	31,20
3O	24	8,78	9,66
2HO	18	6,59	6,33
<hr/>			
2(BaO, FeO <sub>3</sub> + Aq)	273,2	100,00	100,00

**C. Schwefel-Eisenbaryum.** — 10 Th. schwefelsaurer Baryt, mit 10 trockenem Eisenvitriol im Kohlentiegel weißgeglüht, geben 11,5 Schwefelmetall, also 62,6 Proc. Schwefelbaryum auf 37,4 Schwefeleisen haltend. Geschmolzen, von dichtigem Bruche, dunkelgrau, metallglänzend. **BERTHIER.**

#### Eisen und Calcium.

Wässriges eisensaures Kali fällt nicht die Salze des Strontians, Kalks und der Bittererde. **D. SMITH.**

**A. Unterphosphorigsaurer Eisenoxydul-Kalk.** — Man kocht längere Zeit wässrigen phosphorigsauren Kalk mit überschüssigem klee-sauren Eisenoxydul, lässt in einer verschlossenen Flasche erkalten, filtrirt schnell und verdunstet im Vacuum über Vitriolöl. — Grünliche Krystallrinden, welche beim Erhitzen leichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickeln. Es enthält 31,37 unterphosphorigsauren Kalk, 44,73 unterphosphorigsaures Eisenoxydul und 23,90 Wasser. **H. ROSE (Pogg. 12, 294).**

**B. Schwefel-Eisencalcium.** — Durch Weißglühen von 20 Th. krystallisirtem Gyps mit 20 trockenem Eisenvitriol im Kohlentiegel erhält man 17,23 Schwefelmetall als eine geschmolzene, blasige, weißgraue, schwach metallglänzende Masse. **BERTHIER.**

Flussspath schmilzt leicht mit schwefelsaurem Eisenoxyd zusammen; aber gleich darauf zersetzt sich das Gemisch unter Entwicklung von Schwefelsäure. **BERTHIER (Ann. Chim. Phys. 43, 301).**

#### Eisen und Magnium.

**A. Eisen-Magnium.** — Mit Oel befeuchtete Bittererde, vor dem Knallgasgebläse zum Schmelzen gebracht, schmilzt

mit Eisen zu einem metallglänzenden, spröden, von der Feile angreifbaren Gemisch zusammen. CLARKE.

**B. Kohlensäure Eisenoxydul-Bittererde.** — Der *Mesitingspath*, von der Krystallform des Kalkspaths und 3,36 spec. Gew., ist nach STROMAYER =  $\text{MgO}, \text{CO}_2 + \text{FeO}, \text{CO}_2$ .

Durch Vermittelung der kohlensauen Bittererde scheint das Eisenoxydhydrat etwas in Wasser löslich zu werden. BISCHOF (*J. pr. Chem.* 2, 70).

**C. Schwefelsaure Eisenoxydoxydul-Bittererde.** — *Botryogen*. — Hyacinthrothe schiefe rhombische Säulen von 2,089 spec. Gewicht. Hält 2,32 bis 6,71 Proc. schwefelsauren Kalk, 26,88 bis 17,10 schwefelsaure Bittererde, 35,88 bis 39,92 schwefelsaures Eisenoxydoxydul, 6,77 bis 6,85 basisch-schwefelsaures Eisenoxyd, und 28,28 bis 61,42 Wasser nebst Verlust. BERZELIUS u. HÄIDINGER (*Pogg.* 12, 491).

#### Eisen und Cerium.

**Kohlenstoff-Eisen-Cerium.** — Durch Weißglühen von Ceroxyd und Eisenoxyd mit Kohle erhält man eine grüne poröse, magnetische, sehr spröde, beim Feilen metallisch erscheinende Masse. GAHN.

#### Eisen und Glycium.

**A. Eisen-Glycium.** — Von H. DAVY erhalten: 1. durch Weißglühen eines Gemenges aus Süßerde, Eisen und Kalium; 2. indem er schwach angefeuchtete, in Wasserstoffgas eingeschlossene Süßerde in den Kreis einer 1000 Doppelplatten starken Volta'schen Säule brachte, deren negativer Pol aus einem, durch die Elektrizität in Fluss gerathenen, Eisendrath bestand.

**B. Kohlenstoff-Eisen-Glycium.** — Durch heftiges Weißglühen eines Gemenges aus Süßerde, Eisen und Kienrufs. — Weißer und weniger ductil, als Eisen. Löst sich in Säuren zu einem Eisen- und Süßerde-Salz auf. STROMAYER.

#### Eisen und Aluminium.

**A. Eisen-Aluminium.** — Von H. DAVY wie das Eisen-glycium, nach (2), dargestellt. — Weißer, als Eisen. — Bedeckt sich in Wasser, unter Aufbrausen, mit einem weißen Pulver. Löst sich in Salzsäure zu salzsaurem Eisenoxydul und salzsaurem Alaunerde auf.

**B. Alaunerde-Eisenoxydul.** — *Zeilarit*. — Spinell (II, 314), in welchem ein Theil der Bittererde durch Eisenoxydul vertreten ist. — Schwarze Oktaeder, Fig. 2 u. 6, von 3,6 bis 3,8 spec. Gewicht. Härter als Quarz, durchscheinend oder undurchsichtig, von graugrünem Pulver, nicht vor dem Löthrohr schmelzbar, in Borax oder Phosphorsalz zu einem durch Eisen gefärbten Glase löslich, kaum von Säuren angreifbar.

# Schwefelsaures Alaunerde-Eisenoxydul. 261

	At.	Zellanit.	A B I C H.				At.	A B I C H.	
			Ural.	Iserwiese.				Vesuv.	
MgO	2	40	17,45	17,58	17,70		9	180	24,69
FeO	1	85	15,27	13,97	19,29		1	35	4,90
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	2	154,2	67,28	65,27	59,66		10	514	70,51
SiO <sup>2</sup>				2,50	1,79				2,88

229,2 100,00 99,32 99,17 729 100,00 100,84

Anhang: — *Chlorospinell*, von Slatoust. — Regelmäßige Oktaeder, von 8,593 spec. Gew. und der Härte des Topases; an den Kanten durchscheinend, grasgrün, von graugrünem Pulver; wird bei jedesmaligem Erhitzen braungrün; schmilzt nicht vor dem Löthrohr; schmilzt mit kohlen saurem Natron zu einer grünweißen Masse; löst sich als Pulver leicht in Borax oder Phosphorsalz zu einem grünen, nach dem Erkalten farblosen Glase. Ist als Spinell, MgO, Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, zu betrachten, in welchem ein Theil der Alaunerde durch Eisenoxyd vertreten ist, wie dieses auch, nur in geringerem Grade, bei dem Zellanit von Iserwiese der Fall ist. — G. Rose (Pogg. 50, 652).

	At.	Chlorospinell.	G. Rose.	At.		G. Rose.
CaO			0,27			
MgO	12	240	27,17	26,77	7	140
CuO			0,27			0,62
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	1	78	8,93	8,70	1	78
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	11	565,4	64,00	64,13	6	308,4

883,4 100,00 100,14 526,4 100,22 100,22

C. *Kohlenstoff-Eisen-Aluminium*. — Durch heftiges Weißglühen eines innigen Gemenges von Alaunerde und dem Kohlenstoffeisen d (III, 206). — Sehr spröde und weiß; gibt bei der Analyse 6,4 Proc. Alaunerde. Liefert, mit 15 Th. Stahl zusammengeschmolzen, ein dem indischen Stahl ähnliches Gemisch FARADAY u. STODART.

D. *Schwefelsaures Alaunerde-Eisenoxydul*. — a. *Eine Art von Federsalz*. — Durch Verwittern von, in Schieferthon vertheiltem, Schwefelkies in den verlassenen Kohlengruben von Hurlet und Campsie gebildet. — Amianthähnliche, aus farblosen, seidenglänzenden Fasern bestehende Masse, sich an feuchter Luft bräunend, leicht in Wasser löslich, bei dessen freiwilligem Verdunsten Krystalle von Eisenvitriol anschleissen, während die Alaunerde in der Mutterlauge bleibt. PHILLIPS (Ann. Phil. 21, 446).

	PHILLIPS.		
6FeO	210	20,72	20,7
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	51,4	5,07	5,3
8SO <sup>3</sup>	320	31,58	30,9
48HO	432	42,63	43,2

6(FeO, SO<sup>3</sup>) + Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, 2SO<sup>3</sup> + 48Aq 1013,4 100,00 100,0

b. *Eine andere Art von Federsalz*. — Weiße, seidenglänzende amianthähnliche Faserbündel, von styptischem Geschmack, bei gelindem Erwärmen ihr Wasser verlierend, leicht schmelzbar, völlig und ohne Farbe in Wasser löslich. Von unbekannter Herkunft. BRATHIER (Schw. 33, 472). — Eine ähnliche Zusammensetzung hat die *Bergbutter*, welche bei Wetzelsstein bei Saalfeld in weißen traubigen und nierenförmigen Stücken vorkommt. BRANDES (Schw. 39, 417).



BERTHIER. BRANDES.  
Federsalz. Bergbutter.

NH <sup>3</sup>				1,78
NaO				0,72
MgO			9,8	0,81
2FeO	70	12,40	12,0	10,12
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	51,4	9,11	8,8	7,11
3SO <sup>3</sup>	200	35,44	34,4	35,33
27HO	248	43,05	44,0	44,13
<hr/>				
2(FeO,SO <sup>3</sup> )+Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ,3SO <sup>3</sup> +27Aq	564,4	100,00	100,0	100,00

c. Ein anderes *Federsalz*, in der Zusammensetzung dem Alaun entsprechend. Aus der Quecksilbergrube bei Mörsfeld. Gelbweisse, seidenglänzende, aus zarten parallelen Fasern bestehende Masse. RAMMELSBERG (*Pogg.* 43, 399). — Dasselbe Salz erhält man künstlich durch Vermischen der Lösungen von Eisenvitriol und schwefelsaurer Alaunerde mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäure. Das Gemisch, an einem mässig warmen Orte in einer Porcellanschale mit rauhen Wänden verdunstend, wittert in seidenglänzenden langen, zu Büscheln vereinigten Fäden aus, welche leicht über den Rand der Schale steigen. KLAUER (*Ann. Pharm.* 14, 261).

RAMMELSBERG. KLAUER.

KO				0,48
MgO				0,24
FeO	85	7,57	9,37	7,88
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	51,4	11,12	10,91	11,30
4SO <sup>3</sup>	160	34,60	36,02	35,79
24HO	216	46,71	43,03	45,03
<hr/>				
FeO,SO <sup>3</sup> +Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ,3SO <sup>3</sup> +24Aq	462,4	100,00	100,00	100,00

d. *Bittererde-haltendes Federsalz*. — Durch Verwittern von in Schiefer eingesprengtem Schwefelkies, unter dem Fort Arles gebildet. Weiss, grünliche oder gelbliche Concretion, Lackmus röthend, von styptischem Geschmacke, in der Hitze schmelzend, und unter Aufblähen eine röthliche poröse Masse lassend. BOUIS (*J. Chim. med.* 12, 628).

BOUIS.

MgO	20	5,54	5,30
FeO	35	9,68	10,19
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	51,4	14,22	13,15
3SO <sup>3</sup>	120	33,31	32,18
15HO	135	37,35	39,18

MgO,SO<sup>3</sup>+FeO,SO<sup>3</sup>+Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>,SO<sup>3</sup>+15Aq 361,4 100,00 100,00

E. *Schwefelsaures Alaunerde-Eisenoxyd*. — Frisch bereitetes, noch feuchtes Alaunerdehydrat, mit wässrigem dreifach-schwefelsauren Eisenoxyd geschüttelt, nimmt daraus alles Eisenoxyd nebst der meisten Schwefelsäure auf, und schwillt bei hinlänglicher Eisenlösung um das Vierfache auf. Hierbei geht eine kleine Menge Alaunerde in die Flüssigkeit über. Ein Ueberschuss der Eisenlösung bleibt unverändert. — Die erhaltene Verbindung, mit heissem Wasser gewaschen, löst sich leicht in kalter verdünnter Schwefelsäure, schwer in kalter verdünnter Salz- oder Salpeter-Säure; sie tritt an Kalilauge viel Alaunerde ab. ANTHON (*Repert.* 77, 114).

Behandelt man das Alaunerdehydrat auf gleiche Weise mit salz-, salpeter- oder essig-saurem Eisenoxyd, so verwandelt es sich in eine braune, zähe Gallerte; die darüber stehende dunkelbraune, Alaunerde haltende Flüssigkeit liefert beim Abdampfen eine Gallerte; sie gibt mit Kleesäure hellbraune kleine Flocken, und mit Einfach-Cyaneisenkalium

einen gallertartigen braunen Niederschlag, welcher erst bei Zusatz von Salzsäure blau wird. ANTHON.

## Eisen und Silicium.

**A. Silicium-Eisen.** — 1. Von H. DAVY dargestellt, wie das Eisenalumium; bei Behandlung mit Salzsäure Kieselerde absetzend. — 2. Indem CLARKE Kieselerde mit Eisen in einem Kohlentiegel vor das Knallgasgebläse brachte, so erhielt er ein weißes Metall, und bei Anwendung von wenig Eisen ein fast eisenfreies Silicium. — 3. Beim Schmelzen von reinem Eisen in einem Thontiegel bildet sich ein Eisen, welches 0,54 Proc. Silicium enthält, und schwieriger zu feilen und zu hämmern ist, als reines Eisen. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 16, 15). — 4. Durch Weißglühen von Eisenfeile mit Fluor-Siliciumkalium erhält man Fluorkalium, Fluoreisen und Siliciumeisen. Letzteres bleibt beim Ausziehen der ersteren mit heißem Wasser zurück. Es löst sich in den Säuren, selbst in Kieselflussssäure, unter Oxydation des Siliciums, auf; es verwandelt sich, feucht der Luft dargeboten, in einen rostgelben Ocher. BERZELIUS.

**B. Kieselsaures Eisenoxydul.** — a. Halb. — Erzeugt sich öfters beim Frischen des Eisens und beim Garmachen des Schwarzkupfers, im letztern Falle mit Schwefelkupfer und Schwefeleisen gemengt. Zeigt dieselbe Krystallform nebst denselben Blätterdurchgängen, auch denselben Glanz und dieselbe Härte, wie der Chrysolith (II, 376), auch in dem Falle, wo halb-kieselsaurer Kalk beigemischt ist. Salzsäure zieht das Eisenoxydul aus, und lässt die Kieselerde (als Gallerte, KOBELL) zurück. MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* 24, 359), WALCHNER (*Schw.* 39, 71). vgl. MILLER (*Pogg.* 23, 559).

MITSCHERLICH.					WALCHNER.		
	a		b		c	d	e
KO					0,20	0,29	0,19
MgO			0,65		1,80	1,41	1,31
MnO					1,30	2,65	1,46
2FeO	70	69,31	67,24	69,07	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 61,23	62,04	63,32
CuO							2,65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					1,56		1,25
SiO <sub>2</sub>	81	80,69	81,16	80,93	82,96	82,85	80,25
	101	100,00	99,05	100,00	99,15	98,74	99,43

a sind Krystalle vom Eisenfrischen; b vom Kupfergarmachen; das beigemengte Schwefeleisen und Schwefelkupfer wurde bei der Analyse abgerechnet; c vom Eisenfrischen, von 3,7 spec. Gew., von Dax in den Pyrenäen; d vom Eisenfrischen, dem Hyalosiderit sehr ähnlich, von 3,529 spec. Gew., von Bodenhausen am Harz; e vom Kupfergarmachen, von 3,87 spec. Gew., von Lauterthal am Harz.

Hierher gehört auch der *Hyalosiderit* und der *Fayalit*, nur dass in diesen ein großer Theil des Eisenoxyduls durch Bittererde und andere Basen vertreten ist. Der *Hyalosiderit* hat die Form des Chrysoliths, 2,875 spec. Gew., ist härter als Apatit, gelbbraun, und an den Kanten mit hyacinthrother Farbe durchscheinend. Wenn er nicht magnetisch ist, so wird er es beim Glühen, unter schwarzer Färbung; bei stärkerem Glühen schmilzt er zu einer schwarzen magnetischen Kugel. Er

gibt mit Borax oder Phosphorsalz die Reactionen des Eisens, und mit Phosphorsalz zugleich ein Kieselskelett. Er löst sich schwer in kalter concentrirter Salzsäure, und liefert beim Abdampfen eine Gallerte. WALCHNER (*Schw.* 39, 65). — Der *Fayalit* ist theils von krystallischem Gefüge, theils geflossen und blasig; zeigt 4,138 spec. Gew., ist weicher als Quarz, grünschwarz, und stark retractorisch. Er schmilzt sehr leicht und ruhig unter Entwicklung schwefliger Säure zu einer metallglänzenden Kugel; löst sich leicht in Borax und Phosphorsalz. Er wird durch kalte rauchende Salzsäure in eine Gallerte verwandelt; wenn man jedoch diese nach dem Auswaschen mit Wasser mit kohlensaurem Kali kocht, welches die gallertartige Kieselerde löst, so bleibt noch ein anderns, selbst nicht in kochendem Vitriolöl lösliches Mineral, welches demnach mit dem löslichen Mineral (dem reinern Fayalit) innig gemengt war. C. G. GMELIN (*Pogg.* 51, 160).

Hyalosiderit. WALCHNER.				Löslicher Theil des Fayalits.		C. G. GMELIN.	FELLENBERG.
KO		2,79		CaO			0,43
4 MgO	80	32,92	32,40	MnO		2,94	0,79
MnO			0,48	2 FeO	70	65,84	62,37
2 FeO	70	28,80	29,71	CuO		0,60	0,32
3 SiO <sub>2</sub>	93	38,29	31,64	PbO			1,71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2,21		1 SiO <sub>2</sub>	31	30,69	24,93
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Spur		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1,84	2,27
				FeS		2,77	
				S und Cl			Spur
248 100,00 99,23				101 100,00		98,93	100,13

Bei WALCHNER's Analyse bedeuten die 29,71 nicht Eisenoxydul, sondern Eisenoxydoxydul. — Der unlösliche Theil des Fayalits zeigt in seiner Zusammensetzung solche Verschiedenheiten, dass er keine Berechnung zulässt.

*Knebelit.* — FeO, MnO, SiO<sub>2</sub>. — Wird durch Salzsäure unter Abscheidung von Kieselgallerte zersetzt. DÖBEREINER (*Schw.* 21, 49).

	Knebelit.		DÖBEREINER.	
MnO	36	35,30	35,0	
FeO	35	34,31	32,0	
SiO <sub>2</sub>	31	30,39	32,5	
103		100,00	99,5	

b. *Einfach.* — a. Findet sich bisweilen in der Schlacke des Hoheisenofens (zum Theil mit einfach-kieselsaurem Kalk gemischt) in grünlichen, oft durchsichtigen Krystallen, denen des Augits entsprechend. MITSCHERLICH.

Bei istündigem Schmelzen eines Gemenges von 1 At. SiO<sub>2</sub> und 1 At. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Kohlentiegel entsteht unter Reduction von Eisen eine Schlacke (a), der beim Frischen des Eisens zuletzt fallenden Frischschlacke ähnlich, ungefähr = FeO, SiO<sub>2</sub>; das dabei reducirte Eisen ist kein Roheisen, sondern sehr geschmeidig, zum Theil von 8,089 spec. Gew.; das kieselsaure Eisenoxydul scheint daher die Verbindung von Kohle und Silicium mit dem Eisen zu hindern. — Bei mehrstündigem Schmelzen im Gebläsefeuer wird aus der Schlacke noch mehr Eisen reducirt, ebenfalls geschmeidig und nur 0,59 Proc. Kohle nebst einer Spur Silicium haltend, und die Schlacke (b) ist ziemlich genau = 2FeO, 3SiO<sub>2</sub>. SEFSTRÖM (*J. techn. Chem.* 10, 178).

Schlacke (a).				Schlacke (b).			
FeO	85	53,03	51,2	2 FeO	70	42,94	46,05
SiO <sub>2</sub>	31	46,97	49,6	3 SiO <sub>2</sub>	93	57,06	53,95
FeO, SiO <sub>2</sub>	66	100,00	100,8	2 FeO, 3 SiO <sub>2</sub>	163	100,00	100,00

*Pyrosmalith.* — 15(MnO, SiO<sub>2</sub>) + 15(FeO, SiO<sub>2</sub>) + Fe<sup>2</sup>Cl<sub>3</sub>, 3Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3Aq? — Regelmäßig 6seitige Säulen, die Randkanten 2fach abgestumpft.

Spaltbar senkrecht auf die Axe, weniger leicht parallel mit den Seitenflächen. Spec. Gew. 3,081; außen gelbbraun, innen grüngelb; undurchsichtig, von hellgrünem Pulver. Entwickelt vor dem Löthrohr unter schwarzbrauner Färbung Dämpfe von Wasser, Salzsäure und Andernthalbchloreisen, und schmilzt zur schwarzen magnetischen Kugel. Löst sich mit den Reactionen des Mangans und Eisens leicht in Borax, schwer in Phosphorsalz. Löst sich in Salpetersäure unter Abscheidung der Kieselerde. HISINGER (Schw. 23, 68). Salzsäure zersetzt ihn bei längerer Digestion völlig, ohne Bildung einer Kieselgallerte. H. ROSK.

			HISINGER.	
	Ca		1,21	
15 MnO	540	22,35	23,45	
15 FeO	525	21,78	20,78 *)	
30 SiO <sub>2</sub>	930	38,49	35,85	
4 Fe <sup>2</sup> O <sub>3</sub>	312	12,91	12,34 *)	
3 (Cl—O)	82,8	3,40	2,91	
3 HO	27	1,12	unbestimmt	
2416,3			100,00	

c. *Sechsfünftel*. — Eisenreiche Hornblenden: a. *Arfvedsonit*.  $\Delta(\text{NaO; CaO; MgO; MnO; FeO}), 6\text{SiO}_2$ . — u': u = 128° 55'. Schmilzt schon in der Lichtflamme, kocht vor dem Löthrohr stark auf und gibt eine schwarze magnetische Kugel. Löst sich nicht in Säuren und Kalilauge. v. KOBELL (J. pr. Chem. 13, 8).

			KOBELL (aus Grönland).	
	At.			
NaO	4	124,8	8,77	8,00
CaO	1	28	1,97	1,50
MgO				0,42
MnO				0,62
FeO	15	525	36,93	36,12
SiO <sub>2</sub>	24	744	52,33	49,27
Al <sup>2</sup> O <sub>3</sub>				2,00
Cl				0,24
1421,8			100,00	99,17

B. *Aegyrin*. —  $5(\text{KO; NaO; CaO; MgO; MnO; FeO}), 6\text{SiO}_2$ . — Gleich äußerlich der Hornblende. Schmilzt zu einer schwarzen Kugel; gibt mit viel Borax eine grüne durchsichtige Perle, mit mehr eine schwarze; gibt mit Phosphorsalz ein grünes Glas nebst Kiesel skelett; löst sich reichlich in kohlensaurem Natron zu einer braunen undurchsichtigen Perle. Hält Titaneisen eingesprengt. PLANTAMOUR (J. pr. Chem. 24, 300).

			PLANTAMOUR (von Esmark).	
	At.			
KO	1	47,2	2,54	2,96
NaO	4	124,8	6,70	7,79
CaO	4	112	6,03	5,91
MgO	5	100	5,37	5,88
MnO	1	86	1,93	2,07
FeO	19	420	22,56	24,38
SiO <sub>2</sub>	30	930	49,96	46,57
Al <sup>2</sup> O <sub>3</sub>	1	51,4	2,76	3,41
TiO <sub>2</sub>	1	40	2,15	2,02
F				Spur
1861,4			100,00	100,99

Zieht man von den 27 At. stärkerer Basis 1 At. für die Titansäure und 1 At. für die Alaunerde ab, so bleiben 25 At. auf 30 At. Kieselerde = 5 : 6.

\*) HISINGER fand an Eisen im Ganzen 35,49 Proc. Eisenoxyd, von welchem er aber annimmt, dass der größere Theil als Oxydul im Mineral enthalten sei. Der vorausgehenden Berechnung gemäß habe ich  $\frac{11}{13}$  des von HISINGER erhaltenen Oxyds als Oxydul und  $\frac{2}{13}$  als Oxyd angenommen.

d. *Fünfiertel*. — *Krokydolith* oder *Blauisenstein*. —  $(\text{NaO}; \text{MgO}, 2\text{SiO}_2 + 3(\text{FeO}, \text{SiO}_2) + 5\text{Aq.}$  — Dem Asbest sehr ähnlich, lang- und zart-faserig; von 3,20 spec. Gew. und der Härte des Flussspath; in Masse indigblau, in einzelnen Fasern lavendelblau. Verliert, bei abgehaltener Luft gelinde geglüht, Wasser, nimmt an Volum ab, und wird matt, behält aber sein fasriges Gefüge; färbt sich dabei, wenn Luft hinzutritt, rothbraun, dann braunroth, erhält aber beim Erhitzen in Wasserstoffgas sein voriges Ansehen wieder. Schmilzt bei starkem Rothglühen, schon in der Weingelstflamme, zu einem aufgeblähten, schwarzen, sehr magnetischen Glase; Wasserstoffgas reducirt aus demselben beim Schmelzen Eisen. Gibt mit Borax die Reactionen des Eisens. Löst sich nicht in kalter oder erhitzter Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure. STROMEYER u. HAUSMANN (*Schw.* 64, 50).

	At.			STROMEYER.
NaO	2	62,4	6,88	7,03 bis 7,11
CaO				0,02 » 0,05
MgO	1	26	2,20	2,32 » 2,64
$\text{Mn}^2\text{O}_3$				0,17 » 0,02
FeO	2	315	34,71	33,88 » 34,38
$\text{SiO}_2$	15	465	51,25	50,81 » 51,64
HO	5	45	4,96	5,58 » 4,01
		907,4	100,00	99,81 99,85

e. *Vierfach*. — Die Lösung des Einfachchloreisens in weniger als 2500 Th. Wasser gibt mit wässrigem 4fach-kieselsauren Natron einen graugrünen Niederschlag. WALCHER.

C. *Kieselsaures Eisenoxyd*. — a. *Einfach*. — *Eisensinter* aus der Grube Himmelfahrt bei Freiberg. —  $\text{Mn}^2\text{O}_3, \text{SiO}_2 + \text{Fe}^2\text{O}_3, \text{SiO}_2 + 12\text{Aq.}$  — Setzt sich aus dem Grubenwasser ab, welches schwefelsaures Eisenoxyd, Manganoxyd und Kalk mit überschüssiger Säure hält, und wohl aus Flusspath Flusssäure entwickelte, welche den Quarz löste. Sternförmig faserig ins Muschlige; von 2,98 spec. Gewicht. Gibt beim Erhitzen sauer reagirendes Wasser, welches Glas nicht ätzt; tritt an Wasser Spuren schwefelsaurer Salze ab. Löst sich schnell in Salzsäure mit brauner, nach dem Erhitzen gelber Farbe, unter Entwicklung von Chlor und Abscheidung gallertartiger Kiesel-erde. KERSTEN (*J. pr. Chem.* 22, 1).

			KERSTEN.
$\text{Mn}^2\text{O}_3$	80	24,32	25,01 bis 26,54
$\text{Fe}^2\text{O}_3$	79	24,01	22,90 » 21,00
$2\text{SiO}_2$	62	18,84	18,98 » 19,07
$12\text{HO}$	108	32,88	33,00 » 32,82
		329	100,00 99,89 98,43

b. *Anderthalb*. — *Gelberde* von Amberg. —  $3(\text{Fe}^2\text{O}_3; \text{Al}^2\text{O}_3), 3\text{SiO}_2 + 4\text{Aq.}$  KÜHN (*Schw.* 51, 466).

			KÜHN.
MgO			1,38
$5\text{Fe}^2\text{O}_3$	390	36,79	37,76
$3\text{Al}^2\text{O}_3$	154,2	14,54	14,31
$12\text{SiO}_2$	372	35,09	33,23
$16\text{HO}$	144	13,58	13,24
		1060,2	100,00 99,82

c. *Zweifach*. — *Hisingerit*. —  $\text{Fe}^2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2 + 4\text{Aq.}$  — Amorph, von unebenem muschligen Bruche. Schwarz, von gelbbraunem Pulver. Gibt beim Erhitzen Wasser; rundet sich vor dem Löthrohr bloß an den Kanten ab, und wird matt und magnetisch. HISINGER (*Pogg.* 12, 505). Wird durch Salzsäure unter Bildung von Kieselgallerte zertrübt. Bei

der Analyse des, auch *Thrautil* genannten, Hisingerits von Bodenmais wurde der beigemengte Magnetkies sowohl von HISINGER, als von KOBELL (*Pogg.* 14, 467; *Schw.* 62, 198) abgezogen.

	Hisingerit.		HISINGER. Riddarhyttan.	HISINGER. Bodenmais.	KOBELL.
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	78	44,32	45,95	51,53	50,86
$2\text{SiO}_2$	68	35,23	36,30	31,78	31,28
$4\text{H}_2\text{O}$	36	20,45	20,70	20,00	19,12
	176	100,00	103,95	103,31	101,26

HISINGER fand im Mineral von Riddarhyttan 44,39 Proc. und in dem von Bodenmais 49,87 Proc.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , was oben auf  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  berechnet ist. KOBELL fand in dem von Bodenmais 5,7 Proc.  $\text{FeO}$ , welches er aber vom beigemengten Magnetkies ableitet. Hieraus erklärt sich vielleicht der bei den Analysen sich zeigende Ueberschuss des Eisenoxyds über die Kieselerde; wäre dieser jedoch in der Zusammensetzung des Hisingerits selbst begründet, so ist dieser vielleicht als  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2 + 4\text{Aq}$  zu betrachten, der Gelberde analog.

Der *Ocher*, welchen das heisse Mineralwasser von Lucca an der Luft absetzt, wahrscheinlich aus darin enthaltenem kieselsauren Eisenoxydul, und welcher sich in Salzsäure unter Abscheidung von Kieselgallerte löst, hält [außer Wasser?] 57,17 Proc. Eisenoxyd auf 49,86 Kieselerde. H. DAVY (*Schw.* 35, 78). [ $\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$  gibt 55,71 Proc. Eisenoxyd auf 44,39 Kieselerde.]

d. *Dreifach*. — *Nontronit*. —  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2 + 5\text{Aq}$ . — Derb, von splittigem oder erdigem Bruch, durchscheinend oder undurchsichtig, zersigrün bis strohgelb. Entwickelt unter Wasser Blasen und wird durchsichtig. Zerknistert vor dem Löthrohr, wird gelb, dann braun, dann schwarz und magnetisch, ohne zu schmelzen. Löst sich nicht in kalter, leicht in erhitzter Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure unter Abscheidung von Kieselgallerte. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 36, 22); JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 66, 101); BIEWEND (*J. pr. Chem.* 11, 162).

	Nontronit. At.		BERTHIER. St. Pardoux.	JACQUELAIN. Montmort.	BIEWEND. Andreasberg.
CaO					Spur
MgO			2,1	0,19	
MnO					Spur
ZnO				Spur	
CuO				0,90	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1	78	36,11	39,0	35,69
$\text{Al}_2\text{O}_3$				3,6	3,31
$\text{SiO}_2$	3	98	43,06	44,0	41,31
HO	5	45	20,83	18,7	18,63
Thon			1,2		21,56
	216	100,00	98,6	100,03	99,96

e. *Vierfach*. — *Anthosiderit*. —  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 4\text{SiO}_2 + \text{Aq}?$  — Zartfaserig, von ungefähr 3,0 spec. Gew., gibt am Stahl Funken, ocherbraun, in dünnen Splintern durchscheinend. HAUSMANN u. SCHNEDERMANN (*Pogg.* 53, 292).

	Anthosiderit.		SCHNEDERMANN.
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	78	36,97	34,99
$4\text{SiO}_2$	124	58,77	60,08
HO	9	4,26	3,59
	211	100,00	98,66

Fügt man vierfach-kieselsaures Natron allmähig zu salzsaurem Eisenoxyd, so löst sich der erzeugte Niederschlag, bis auf etwas Kieselerde, immer sogleich wieder auf unter dunkler Färbung der Flüssigkeit. Diese lässt beim Abdampfen eine rothbraune, an den Kanten durchscheinende Masse von muschligem Bruch; Wasser zieht daraus unter

Knistern Chlornatrium nebst dem überschüssigen salzsauren Eisenoxyd, und lässt kiesel-saures Eisenoxyd als hellbraungelbes Pulver, welchem Salzsäure alles Eisenoxyd entzieht. — Mit überschüssigem dreifach-schwefelsauren Eisenoxyd gibt vierfach-kiesel-saures Natron blofs beim Kochen einen Niederschlag; aber wenn letzteres Salz vorwaltet, so erstarrt das Gemisch in 24 Stunden. WALCKER (*N. Quart. J. of Sc.* 3, 371).

**Kiesel-saures Eisenoxyd mit kohlen-saurem Kali.** — a. *Halb-saures.* — *Glauber's Eisenbaum.* — Bringt man ein Stück völlig getrocknetes Einfach-chloreisen in Kiesel-feuchtigkeit (durch Schmelzen von 1 Th. Quarz mit 3 Th. kohlen-saurem Kali und Lösen in Wasser erhalten), so erheben sich von demselben sogleich weisse, dünne, Band- und Faden-förmige Säulen oder Aeste bis zur Oberfläche der Flüssigkeit, daselbst eine Decke bildend; ihre Farbe ist erst grün, dann braun, und sie lassen sich nach behutsamem Abgiefsen der Flüssigkeit aufbewahren. R. BÖRRECK (*J. pr. Chem.* 10, 60). — Einfach-chloreisen gibt senkrecht aufsteigende weisse Aeste, welche sich durch Oxydation grün, dann schwarz, dann roth färben. Anderthalb-chloreisen gibt rothgefärbte. Auch Eisen- und Kupfer-Vitriol geben Bäume. In der Spitze eines jeden Astes befindet sich eine Gasblase, welche durch ihr in die Höhe Steigen das Eisensalz mit sich erhebt. Entfernt man die Gasblase, so hört das Wachsen dieses Astes auf. Eine große Gasblase erzeugt einen dicken hohlen Ast, der sich in einen halbkugelförmigen Gipfel endigt. Wird in der hohlen Röhre durch eine frische Blase mehr Eisensalz in die Höhe gerissen, so durchbricht sie den Gipfel und erfüllt die ganze Flüssigkeit mit krummen Fäden, welche in eine mit Gas gefüllte Kugel auslaufen. Unter a ist der, mit his zur anfängenden Röthung erhitztem Einfach-chloreisen, unter b der mit weifsgebliebenem Einfach-chloreisen, und unter c der mit Eisen-vitriol erhaltene Eisenbaum untersucht, nach vorherigem Zerreiben und Auswaschen mit Wasser. MULDER (*J. pr. Chem.* 22, 41).

## M U L D E R.

			a	b	c
6Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	468	66,91	67,0	67,2	66,7
3SiO <sup>2</sup>	93	13,30	12,7	13,7	13,8
2KO	94,4	13,50	13,7		14,7
2CO <sup>2</sup>	44	6,29	6,6		4,8

3(2Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, SiO<sup>2</sup>) + 2(KO, CO<sup>2</sup>) 699,4 100,00 100,0 100,0

Die Kohlensäure wurde blofs aus dem Verluste berechnet. MULDER betrachtet die Verbindung als kiesel-saures Kali mit kohlen-saurem Eisen-oxyd.

b. *Vier-fach-saures.* — Der mit Kiesel-feuchtigkeit und salz-saurem Eisen-oxyd erhaltene Niederschlag hält 25,3 Proc. Eisen-oxyd, 45,3 Kiesel-erde, 21,1 Kali und 9,9 Kohlensäure. MULDER.

**Kiesel-saure Doppelsalze, einerseits Eisen-oxyd und Alaunerde, andererseits Eisen-oxydul und andere stärkere Basen haltend.**

**Chamoisit.** — 2(5FeO, SiO<sup>2</sup>) + Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, SiO<sup>2</sup> + 12Aq. — Derb; Bruch körnig, uneben oder erdig; spec. Gew. 3,0 bis 3,4; dunkelgrün-olivgrün; magnetisch. Wird beim Erhitzen unter Wasserverlust stärker magnetisch und schwarz, und bei Luftzutritt röthlich. Löst sich leicht in Salzsäure unter Abscheidung einer durch Asphalt geschwärzten Kiesel-gallerte. BERTHIER (*Schur.* 33, 245).

	Chamoisit.	BERTHIER (von Chamoisis).	
10FeO	350	58,10	60,5
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	51,4	8,58	7,8
3SiO <sup>2</sup>	93	15,44	14,3
12HO	108	17,93	17,4
	602,4	100,00	100,0

**Bohnerz,** aus dem Albinger Stollen bei Kandern. — 10FeO, 3SiO<sup>2</sup> + Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, SiO<sup>2</sup> + 5Aq? — Bohnen von 1 Linie bis 2 Zoll Durchmesser, dünn-schalig abgesondert, von 3,1 spec. Gew., schmutzig-olivengrün ins

Gelbe. Löst sich langsam, aber völlig in Salpetersalzsäure, und gibt beim Abdampfen eine Kieselgallerte. WALCHNER (Schw. 51, 219).

Boknerz.		WALCHNER.	
CaO u. MnO		Spur	Spur
10 FeO	350	61,86	61,61 bis 62,44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51,4	9,01	8,58 » 8,46
4 SiO <sub>2</sub>	194	21,74	20,85 » 21,66
5 HO	45	7,89	8,18 » 7,92
	570,4	100,00	99,22 100,48

Einfacher, aber weniger der Analyse entsprechend ist die Formel  $3(3\text{FeO}, \text{SiO}_2) + \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2 + 5\text{Aq.}$

**Stilpnomelan.** —  $9(\text{FeO}, \text{SiO}_2) + \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2 + 7\text{Aq.}$  — Blättrig, von 3,0 bis 3,4 spec. Gewicht, glänzend, rabenschwarz, von grün-schwarzem Pulver. Entwickelt beim Erhitzen ammoniakalisches Wasser; schmilzt vor dem Löthrohr schwierig zu einer schwarzen glänzenden Kugel; gibt mit kohlensaurem Natron Manganreaction; löst sich mit Eisenreaction völlig in Borax, und unter Ausscheidung von Kieselgallerte in Phosphorsalz. Löst sich selbst in erwärmter concentrirter Salzsäure nur unvollständig. RAMMELSBERG (Pogg. 49, 127).

Stilpnomelan.		RAMMELSBERG, im Mittel.	
KO, mit Spur NaO			0,75
CaO			0,52
MgO	20	2,54	2,39
8 FeO	280	35,60	36,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51,4	6,54	6,75
12 SiO <sub>2</sub>	372	47,31	45,02
7 HO	63	8,01	7,96
	786,4	100,00	99,48

**Gedrit.** —  $8\text{FeO}, 6\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Aq}?$  — Faserig, etwas blättrig, von 3,26 spec. Gewicht, nelkenbraun, halbmattglänzend. Schmilzt leicht zu schwarzer Schlacke; gibt mit Borax ein schwarzgrünes Glas. Wird von Säuren nicht angegriffen. DUFÉNOY (J. pr. Chem. 11, 132).

Gedrit.		DUFÉNOY.	
CaO			0,67
MgO	20	3,69	4,13
7 FeO	245	45,17	45,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51,4	9,47	9,31
7 SiO <sub>2</sub>	217	40,01	38,81
HO	9	1,66	2,30
	542,4	100,00	101,05

**Ilvait.** —  $2(2\text{FeO}, \text{SiO}_2) + \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ ; oder genauer:  $4(2\text{FeO}, \text{SiO}_2) + 2(2\text{CaO}, \text{SiO}_2) + 3(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)$ . — Xsystem 3 u. 2gliedrig. Fig. 54, 63 (ohne p-Fläche) u. a. Gestalten;  $u^1: u = 112^\circ 36'$ ;  $\alpha: u = 128^\circ 29'$ . HAUY. Spec. Gew. 3,9 bis 4,0; härter als Apatit; undurchsichtig, halbmattglänzend, grauschwarz. Schmilzt vor dem Löthrohr leicht zu einer schwarzen magnetischen Kugel. Löst sich mit Eisenreaction in Borax und Phosphorsalz, in letzterem unter Ausscheidung des Kiesel skeletts. Löst sich leicht und völlig in erwärmter Salzsäure, eine Gallerte bildend.

Ilvait.		STROMEYER. RAMMELSBERG, im Mittel.	
CaO	At. 4	119	13,37
MnO			1,59
FeO	8	280	30,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	234	25,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,61
SiO <sub>2</sub>	9	279	30,88
HO			1,27
		905	100,00
			101,43
			99,24



In **STROMMANN's** ursprünglicher Analyse war alles Eisen als Oxydul bestimmt, welches 52,14 Proc. betrug. **KOBELL** fand, dass das Mineral 23 Proc. an Eisenoxyd hält, und die hiernach berechnete Analyse **STROMMANN's** findet sich auf der vorstehenden Tafel.

**Cronstedtit.** —  $3\text{FeO}, \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2 + 3\text{Aq}?$  — Regelmässig 6seitige Säulen, *Fig.* 185, sehr leicht nach p, weniger nach s spaltbar; von 8,348 spec. Gew.; weicher als Kalkspath; undurchsichtig, rabenschwarz, von graugrünem Pulver; nicht magnetisch. Schäumt vor dem Löthrohr ein wenig, ohne zu schmelzen, schmilzt aber im Sauerstoffsgebläse zu einer schwarzbraunen Kugel; gibt mit Borax eine schwarze Perle. Löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zu einer gelatinirenden Flüssigkeit. **STEINMANN** (*Schw.* 38, 69).

	At.	<b>Cronstedtit.</b>		<b>STEINMANN.</b>		<b>KOBELL.</b>
				Versuch 1.	2.	
MgO	1	20	3,78	5,06	3,85	
MnO				2,89	3,82	
FeO	5	175	33,08	58,85	57,61	27,11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	156	29,49			35,85
SiO <sub>2</sub>	4	124	23,44	22,45	22,83	
HO	6	54	10,21	10,70	10,70	
		529	100,00	99,97	98,21	

**STEINMANN** berechnete alles Eisen als Oxydul. **KOBELL** fand 35,35 Oxyd, wonach bei **STEINMANN's** erster Analyse 27,11 Oxydul bleiben.

**Wichtyn.** —  $3(\text{FeO}, \text{SiO}_2) + \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2$ ; oder ausführlicher:  $3(\text{NaO}; \text{CaO}; \text{MgO}; \text{FeO}), 2\text{SiO}_2 + 1(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3), 3\text{SiO}_2$ . Also die Zusammensetzung des Feldspaths. — 2 Blätterdurchgänge, sich unter einem beinahe rechten Winkel schneidend; spec. Gew. 3,03; glasritzend; schwarz. Gibt vor dem Löthrohr eine schwarze Kugel und mit Borax ein buttelgrünes Glas; wird durch Salzsäure nicht angegriffen. **LAURENT** (*Ann. Chim. Phys.* 59, 109).

	<b>Wichtyn.</b>		<b>LAURENT.</b>	
2NaO	62,4	3,13	3,5	
5CaO	140	7,02	6,0	
3MgO	60	3,01	3,0	
8FeO	280	14,05	13,0	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78	3,92	4,0	
5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	257	12,98	13,8	
86SiO <sub>2</sub>	1116	55,99	56,3	
	1993,4	100,00	99,1	

**Achmit.** —  $\text{NaO}, 2\text{SiO}_2 + \text{FeO}, \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2?$  — Xsystem 2 n. 2gliedrig. *Fig.* 66, jedoch ohne die y-Flächen und ohne die kleinen Flächen zwischen a und t; die Zuspitzung auch viel schärfer.  $u:u' = 86^\circ 56'$ ;  $u:t = 133^\circ 29'$ ;  $u:m = 136^\circ 32'$ . **MITSCHEWITSCH**. Spaltbar nach u, weniger nach m und t. Spec. Gew. 3,24; ritzt Glas. In dünnen Splittern mit gelbbrauner Farbe durchscheinend; außen braunschwarz oder rothbraun, auf dem Bruche schwärzlich oder dunkelgraugrün. Schmilzt vor dem Löthrohr zu einer schwarzen Perle. **STRÖM** (*Schw.* 37, 201).

	At.	<b>Achmit.</b>		<b>STRÖM.</b>	<b>BERZELIUS. KOBELL.</b>	
NaO	1	31,2	9,45	9,74	10,40	
CaO					0,72	
MnO					1,08	
FeO	1	35	10,60			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	78	23,62	34,44	31,25	
SiO <sub>2</sub>	6	186	56,33	54,27	55,85	
TiO <sub>2</sub>				Spur.	Spur	3,25
Wasser				1,98		
		320,8	100,00	100,38	98,70	

# Ottrelit, Chloritspath, Lepidomelan, Pinguit. 371

**Sensu und Brasilius** nehmen im Achnit bloß Eisenoxyd an; nach **Kobell** hält er aber einen großen Theil des Eisens als Oxydul.

**Ottrelit.** —  $3(\text{FeO}, \text{SiO}_2) + 2\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2 + 3\text{Aq.}$  — Schmilzt vor dem Löthrohr schwierig an den Kanten zu schwarzem magnetischen Glase; gibt beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron Mangan- und mit Borax Eisen-Reaction; wird nur durch erhitzte Schwefelsäure zersetzt. **DAMOUR.**

	<b>Ottrelit.</b>		<b>DAMOUR (von Ottrez).</b>	
MnO	36	8,54	8,03 bis	8,18
2FeO	70	16,59	16,81	16,72
2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102,8	24,37	23,89	24,63
6SiO <sub>2</sub>	186	44,10	43,52	43,84
3HO	27	6,40	5,63	5,66
	401,8	100,00	97,88	98,53

**Chloritspath.** —  $2\text{FeO}, \text{SiO}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2.$  — Wird vor dem Löthrohr dunkler, dann rothbraun, ohne zu schmelzen; zeigt beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron Spuren von Mangan; löst sich in Borax mit dunkelgrüner Farbe; löst sich in Phosphorsalz langsam, aber vollständig, ohne Kieselskelett, zu einem in der Hitze durch Eisen gefärbten, nach dem Erkalten farblosen Glase. Löst sich nicht in Salzsäure. Daher wurde das Mineral vor der Analyse von anhängendem Eisenoxyd und Alaunerde durch Salzsäure befreit. **ERDMANN (J. pr. Chem. 6, 89).**

	<b>Chloritspath.</b>		<b>ERDMANN (von Kosolbrod).</b>	
2FeO	70	29,81	30,05	
2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102,8	43,78	45,02	
2SiO <sub>2</sub>	62	26,41	24,93	
	234,8	100,00	100,00	

**Lepidomelan.** —  $(\text{KO}, \text{FeO}), \text{SiO}_2 + (\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3), \text{SiO}_2;$  oder ausführlicher:  $4(\text{KO}, \text{SiO}_2) + 7(\text{FeO}, \text{SiO}_2) + 7(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2) + 4\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2.$  — Rabenschwarze, glänzende, undurchsichtige, glimmerartige, körnig-schiefrig zusammengehäufte Krystallschuppen von 3,00 spec. Gewicht. Färbt sich vor dem Löthrohr tombakbraun und schmilzt zu einer schwarzen magnetischen Kugel; löst sich in Borax mit grüner Farbe. Löst sich in Salzsäure unter Abscheidung der Kieselerde in Gestalt der Krystallschuppen des Minerals. **WÖHLER u. SOLTSMANN (Pogg. 50, 664).**

	<b>At.</b>	<b>Lepidomelan.</b>		<b>SOLTSMANN.</b>
KO	4	188,8	10,11	9,20
CaO, MgO				0,26
FeO	7	245	13,12	12,43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	546	29,19	27,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	205,6	11,01	11,60
SiO <sub>2</sub>	22	682	36,57	37,40
HO				0,60
		1867,4	100,00	99,15

**Pinguit.** —  $\text{FeO}, 2\text{SiO}_2 + 2(\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + 14\text{Aq?}$  — Dem Bolus ähnlich. Von muschlig-splittigem Bruch und 2,815 spec. Gew.; sehr weich, fett anzufühlen, in Wasser sich nicht erweichend; schwach fettglänzend, zeisigrün. **BREITHAUPT (Schw. 55, 303).** Entwickelt beim Erhitzen unter schwarzbrauner Färbung Wasser; schmilzt vor dem Löthrohr an den Kanten; schmilzt mit kohlensaurem Natron zur schwarzen Schlacke; löst sich unter Eisenreaction in Borax und, zugleich unter Ausscheidung des Kieselskeletts, in Phosphorsalz. Wird durch warme Salzsäure leicht zersetzt, unter Abscheidung pulvriger Kieselerde, welche erst nach längerer Digestion mit concentrirter Salzsäure die grünliche Farbe des Minerals verliert. **KRAMER (Schw. 66, 9).**

	Al.	Fluorit.	KRYSTEN (von Wellenitstein)	
CaO				0,45
MgO				0,15
Mn <sup>2</sup> O <sub>3</sub>				6,10
FeO	1	35	6,96	29,50
Fe <sup>2</sup> O <sub>3</sub>	2	156	31,01	1,80
Al <sup>2</sup> O <sub>3</sub>				36,90
SiO <sub>2</sub>	6	186	36,99	25,10
HO	14	126	25,05	
		508	100,00	100,00

**Eisenoxydul- und Eisenoxyd-haltende Glasflüsse.** — Eisenoxydul färbt das Glas buttelgrün; das mit Eisenoxyd versetzte Glas ist in der Hitze blutroth, nach dem Erkalten gelblich.

**D. Kohlenstoff-Silicium-Eisen.** — Von BERZELIUS (*Gib.* 36, 89) und von STROMEYER (*Gib.* 38, 321) durch heftiges Weissglühen eines Gemenges von Kieselerde, Eisen und Kienrufs erhalten. — STROMEYER erhielt 5 Varietäten: a. Platinfarben, blättrig-körnig, oberflächlich krystallisch, spröde. — b. Zinnweiss, vom Gefüge des Guss Eisens, spröde. — c. Silberweiss, dicht-körnig, spröde. — d. Stahlfarben, polirtsfähig und hart wie Stahl, von grobstahlartigem Gefüge, subductil. — e. Stahlfarben, polirtsfähig und hart wie Stahl, sehr feinkörnig, vollkommen ductil. — Spec. Gewicht dieser Varietäten zwischen 6,8 bis 7,3. — BERZELIUS erhielt eine Legirung, welche beim Auflösen in Salzsäure 19 Proc. Kieselerde gab, und doch noch geschmeidig und sehr weich war.

	a	b	c	d	e
Fe	85,3	87,4	91,3	95,3	96,3
Si	9,3	8,0	5,7	3,0	2,3
C	5,4	4,6	3,1	1,8	1,6
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Säuren lösen das Eisen auf, unter Zurücklassung eines schwarzen Körpers von unveränderter Form, welcher durch Glühen an der Luft weiss wird, nun an Säuren von Neuem, vorher durch Kohlenstoff gedecktes, Eisen abtritt. Zuletzt bleibt ein gelatinöser Rückstand von Kieselerde. STROMEYER.

**E. Einfachfluor-Silicium-Eisen.** —  $\text{FeF}_3, \text{SiF}_4$ . — Man lässt die Auflösung des Eisens in Kieselfluorwasser in einer eisernen Schale an der Luft verdampfen. Blassblaugrüne, regelmässig 6seitige Säulen, von einem Rhomboeder abzuleiten. Leicht in Wasser löslich. BERZELIUS.

**F. Aenderthalbfluor-Silicium-Eisen.** —  $\text{Fe}^2\text{F}^3, 3\text{SiF}_4$ . — Die wenig gefärbte Lösung des Eisenoxydhydrats in 3sfach-fluorwasser liefert beim Abdampfen eine gelbliche Gallerte, dann, nach vollkommenem Eintrocknen, eine halbdurchsichtige, fleischrothe, gummiähnliche Masse, ohne Rückstand in Wasser löslich. BERZELIUS.

#### Eisen und Titan.

**A. Titan-Eisen?** — Das Eisen scheint nur sehr wenig Titan aufnehmen zu können, da sich das Titan in den Hoheisenöfen vom Guss-eisen scheidet (II, 430); auch VAUQUELIN u. HECHT erhielten beim Zusammenschmelzen ein graues Metall mit eingesprengten gelben Punkten.

**B. Titansäures Eisenoxydul.** — Die verschiedenen Arten von *Titaneisen* sind theils in spitzen Rhomboedern, theils in regelmäßigen Oktaedern, theils (wenn sie viel Titansäure halten) in den quadratischen Säulen des Rutil krystallisirt. Spec. Gew. 4,5 bis 4,8; Härte zwischen Flussspath und Feldspath; undurchsichtig, dunkel eisen-schwarz; bald stark, bald schwach, bald nicht magnetisch. Schmilzt nicht oder schwierig vor dem Löthrohr; löst sich in Borax zu einem dunkelgrünen, und in Phosphorsalz in der innern Flamme zu einem dunkel-rothen Glase. Löst sich, feingepulvert, in concentrirter Salzsäure; nur mechanisch, in Gestalt von Rutil, beigemengte Titansäure bleibt ungelöst; die Lösung lässt beim Verdünnen mit viel Wasser und Kochen die mit dem Eisenoxydul verbunden gewesene Titansäure fallen. — Glüht man heftig Titaneisen mit der mehrfachen Menge Chlorcalcium, so verdampft Aenderthalbchloreisen; die geschmolzene Masse tritt an Wasser Chlorcalcium und Einfachchloreisen ab, und lässt ein Gemenge von titansaurem Kalk und titansaurem Eisenoxyd. Beim Glühen des Titaneisens mit Chlorcalcium und Kohlenpulver zugleich scheint alles Eisen, welches nicht mit Chlor entweicht, zu Metall reducirt zu werden; denn die geschmolzene Masse löst sich in Salzsäure unter starker Wasserstoffgas-entwicklung und Ausscheidung eines rothbraunen Pulvers von rutilartiger Titansäure. WÖHLER u. LIEBIG (*Pogg.* 21, 578; auch *Ann. Pharm.* 34, 185).

**a. Ilmenit.** —  $\text{FeO}, \text{TiO}_2$  mit verschiedenen Mengen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — Spitzes Rhomboeder, *Fig.* 151, mit den Winkeln des Eisenglanzes. G. ROSE (*Pogg.* 9, 286). Spec. Gew. 4,765 KUPFFER, 4,760 BAITHAUP.

$\text{FeO}, \text{TiO}_2$  hat dasselbe spitze Rhomboeder zur Grundform, wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Eisenglanz; beide scheinen daher isomorph zu sein; Eisen und Titan krystallisiren in Gestalten des regulären Systems; es lässt sich daher annehmen, dass einfach-titansaures Eisenoxydul =  $\text{FeO}, \text{TiO}_2$  =  $\text{Fe}, \text{Ti}, \text{O}_3$  isomorph ist mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  =  $\text{Fe}, \text{Fe}, \text{O}_3$ . So erklärt es sich, warum  $\text{FeO}, \text{TiO}_2$  häufig mit sehr wechselnden Mengen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gemischt vorkommt. MOSANDER.

Ilmenit. MOSANDER.				H. ROSE. MOSANDER.			
At.	a		At.	b		c	
CaO						0,96	
MgO	1,14					2,80	
MnO	2,73					0,31	
FeO	8	280	41,8	6	210	39,77	27,23
TiO <sub>2</sub>	8	320	47,8	6	240	45,46	39,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	78	11,5	1	78	14,77	29,16
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						0,12	
SiO <sub>2</sub>						0,81	

678 100,0 99,39 528 100,00 100,00 99,38

a ist Ilmenit vom Ilmengebirge. — b Titaneisen von Egersund. — c dessgl., von 4,745 spec. Gew., hier und da magnetisch, sich vor dem Löthrohr an den Kanten abrundend; ungefähr =  $3(\text{FeO}, \text{TiO}_2) + \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

MOSANDER.				PLANTA-MOUR.			
At.	a		At.	b		c	
CaO	0,33						
MgO	0,68			0,80			
FeO	1	35	22,87	2	70	12,96	11,32
TiO <sub>2</sub>	1	40	26,14	2	80	14,82	15,56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	78	50,99	5	390	72,22	71,25
SiO <sub>2</sub>	1,17					1,87*)	

158 100,00 99,29 540 100,00 100,00 100,00

a ist Titaneisen von Arendal, nur theilweise magnetisch. — b Titaneisen aus dem Spessart, von 4,78 spec. Gew.; in Stücken attractorisch, als Pulver nicht einmal retractorisch. — c ist Titaneisen von Uddevalla,

schwach magnetisch; bei starkem Blasen, unter Reduction des Eisenoxyds zu Oxydoxydul, zur stahlgrauen Perle schmelzbar; verliert beim Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas 24,55 Proc. Sauerstoff, nebst Spuren von Fluorsilicium; die Zahl 1,87\*) unter c begreift außer Kieselerde auch Fluor und Verlust.

Zum Ilmenit scheint auch der *Crichtonit* zu gehören.

β. *Kibdelophan* oder *Titanisen* von *Gastein*. Krystalle von der Form des Eisenglanzes und Ilmenits; *Fig.* 151;  $r^3 : r^5 = 86^\circ$ ;  $r^1 : r^3$  oder  $r^5 = 94^\circ$ ; spaltbar nach p, wenig nach r; Härte zwischen Flussspath und Feldspath; spec. Gew. 4,86; schwach magnetisch. MOHS. Es ist auffallend, dass  $\text{FeO}$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $2\text{FeO}$ ,  $3\text{TiO}_2$  dieselbe Krystallform besitzen. KOBELL (*Schw.* 64, 245).

	At.	<i>Kibdelophan.</i>		KOBELL.
MnO				1,65
FeO	14	490	34,80	36,00
TiO <sub>2</sub>	21	840	59,66	39,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	78	5,54	4,25
		1408	100,00	100,90

γ. *Bassanometan*, oder die *Eiszarosen* aus der Schweiz.

	At.	<i>Bassanometan.</i>		KOBELL.
FeO	1	35	4,73	5,01
TiO <sub>2</sub>	2	60	10,83	9,66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	624	84,44	85,83
SiO <sub>2</sub>				
		739	100,00	100,00

Analysen von Titanisen, welche keine stöchiometrische Berechnung zulassen, weil das Verhältniss des Eisenoxyduls zum Eisenoxyd nicht genau bestimmt wurde.

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
MnO	4,5	1,6	2,6	0,5	1,00				6,25	8
FeO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82,0	79,2	79,0	85,5	63,74	72	49,88	40	51,00	14
TiO <sub>2</sub>	12,6	14,8	15,9	14,0	33,00	28	50,12	40	45,25	84
SiO <sub>2</sub>									3,50	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6	0,8	1,0		2,00			11		
	99,7	96,4	98,5	100,0	99,74	100	100,00	100	100,00	100

- Titanisen vom Puy à Velay. CORDIER.
- Von Teneriffa. CORDIER.
- Von Niedermennich. CORDIER. a bis c oktaedrisch.
- Aus dem Meersand der Finnischen Küste. Durch den Magnet ausgezogen, von 4,545 spec. Gew. KLAPROTH.
- Aus dem Meersand bei Warnemünde an der Ostsee. Durch den Magnet ausgezogen; spec. Gew. 3,153 [?]. MAHL.
- Iserin von der Iserwiese; spec. Gew. 4,545; einige Körner stark, andere schwach, andere nicht magnetisch. KLAPROTH (Oktaeder). g. Derselbe. H. ROSK.
- Menakanit aus Cornwall. (Quadratische Säule.) CROMWELL.
- Derselbe. KLAPROTH.
- Nigrin von Ohlapian, von 4,45 spec. Gew., nicht vor dem Löthrohr schmelzbar. (Quadratische Säule, röthlichschwarz, an den Kanten mit blutrother Farbe durchscheinend.) KLAPROTH.

Wahrscheinlich sind die oktaedrischen Arten von Titanisen als Magnetisen,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , zu betrachten, worin ein Theil des Eisens durch Titan vertreten ist. Hierfür spricht folgende Analyse des sogen. Magnetisens im Basalt von Unkel von RAMMELSBERG (*Pogg.* 53, 129), dass  $4\text{FeO}$ ,  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 = 6\text{Fe} + \text{Ti} + 12\text{O} = 9 \text{ Metall} : 12 \text{ Sauerstoff} = 3 : 4$ . Dieselbe Formel haben vielleicht die auf der vorstehenden Tabelle befindlichen Analysen a, b, c, während der Iserin vielleicht  $2\text{FeO}$ ,  $\text{TiO}_2$  ist, wonach er 63,68 Proc. Eisenoxydul auf 36,32 Titansäure enthielte. Gm.

			RAMMELSBERG.
4 FeO	140	41,67	39,16
2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	166	46,48	49,07
TiO <sub>2</sub>	40	11,80	11,51
	386	100,00	99,74

**C. Titansaures Eisenoxyd.** — Glüht man feingepulvertes Titaneisen mit der mehrfachen Menge von Chlorcalcium heftig, und befreit die geschmolzene Masse zuerst durch Wasser von Chlorcalcium und Chloreisen, dann durch concentrirte Salzsäure von titansaurem Kalk, so bleibt titansaures Eisenoxyd in langen, dünnen, undurchsichtigen, stark glänzenden, dunkelstahlblauen, nicht magnetischen Nadeln. Sie lösen sich leicht in glühend schmelzendem zweifach-schwefelsauren Kali zu einer gelben Flüssigkeit, welche sich nach dem Erstarren völlig in Wasser löst. Sie ändern sich nicht beim Glühen in Luft oder Chlorgas oder beim Kochen mit Vitriolöl oder concentrirter Salzsäure. WÖHLER u. LIEBIG (*Pogg.* 21, 578).

**D. Zweifachfluortitan-Anderthalbfluoreisen.** — Das gelbe wässrige Gemisch der beiden einfachen Salze gibt beim freiwilligen Verdunsten einen gelben Syrup, dann in gelinder Wärme eine blassgelbe, krystallische Salzmasse, die beim Wiederauflösen in Wasser zersetzt wird. BERZELIUS.

## Eisen und Tantal.

**A. Tantal-Eisen.** — Durch Weißglühen von Tantal-oxyd mit Eisenfeile im Kohlentiegel. — Unvollkommen gegossenes Metall, dem Gusseisen ähnlich, jedoch im Bruche nicht krystallisch; Glas ritzend, spröde, schwierig zu zerschlagen, von dunkelbraunem Pulver. Tritt an Salzsäure sehr langsam das Eisen ab, wo das Tantal als ein graues Pulver zurückbleibt. GAHN, BERZELIUS u. EGGERTZ.

**B. Tantalsaures Eisenoxydul.** — *Tantalit*, von zimmetbraunem Pulver. Von unbestimmter Krystallform, 7,656 spec. Gew.; Glas ritzend, von unebenem, schwarzen und kupferfarbigen Bruche; undurchsichtig, schwarz und metallglänzender, als der gewöhnliche Tantalit. Vor dem Löthrohr unschmelzbar; in Borax, selbst als Pulver, nur sehr langsam zu einem grünen Glase löslich, in welchem weisse Theilchen schwimmen, und welches beim Erkalten milchig wird; in Phosphorsalz leicht löslich. mit denselben Färbungen, wie der gewöhnliche Tantalit. BERZELIUS (*Schw.* 31, 377).

	Tantalit.		BERZELIUS (von Kimito).
MnO	86	1,52	1,61
9 FeO	315	13,34	12,93
10 Ta <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2010	85,14	85,67
CaO			0,56
SiO <sub>2</sub>			0,73
SnO <sub>2</sub>			0,80
	2861	100,00	102,29

**C. Tantalsaures Eisenoxydul.** — **a. Halb.** — *Columbit*. — Krystall 2 u. 3gliedrig; gerad rhombische Säule, mit abgestumpften Seitenkanten und mehreren Zuspitzungsflächen; *Fig.* 74, ungefähr, u. a. Gestalten. u':u = 100° 40'; i:i = 59°. Von 5,0 bis 6,48 spec. Gew.; Glas ritzend; von etwas muschligen und unvollkommen blättrigen

Bruche; undurchsichtig, halbmattglänzend, grauschwarz und von dunkelbraunem Pulver; nicht magnetisch, auch nicht nach dem Glühen mit Kohle. Wird vor dem Löthrohr nur an den Ecken etwas abgerundet; löst sich langsam, mit schwarzgrüner Farbe, in Borax; lässt sich durch Schmelzen mit Kalihydrat aufschließen; gibt, mit Salpeter geschmolzen, eine grüne Masse, aus welcher Wasser mangansaures und tantalisaures Kali zieht.

Columbit.			WOLLASTON. A. VOGEL.		DUNIN-BORKOWSKY.	THOMSON.
			Amerika.	Bodenmais.		
1 MnO	36	4,29	5	5	4,0	7,55
5 FeO	175	20,89	15	17	20,0	14,00
3 TaO <sub>3</sub>	627	74,82	80	75	75,0	79,65
SnO <sub>2</sub>				1	0,5	0,50
HO						0,05
	838	100,00	100	98	99,5	101,75

**b. Einfach.** — *Gewöhnlicher Tantalit.* — Xsystem 2 u. 2gliedrig. Gerad rhombische Säule, mit abgestumpften Seitenkanten, und mit vielen Flächen zugespitzt, von welchen 4 denen eines Rhombenoktaeders angehören.  $u^1 : u = 122^\circ 54'$ ;  $i : i = 54^\circ 4'$ . Spec. Gew. 7,264. NORDENSKIÖLD (*Pogg.* 50, 656). Von unebenem, metallglänzenden Bruche; undurchsichtig, schwarz, von schwarzbraunem, nach feinem Zerreiben kaffeebraunem Pulver. Schmilzt nicht vor dem Löthrohr; gibt mit kohlen-saurem Natron in der innern Flamme, besonders bei Zusatz von etwas Borax, oft Zinnkügelchen. Löst sich leicht in Borax zu einem klaren gelben Glase, welches bei stoßweisem Blasen milchweiß wird. Löst sich etwas schwieriger in Phosphorsalz zu einem braungelben, nach dem Abkühlen gelben Glase, welches sich in der innern Flamme gelbroth färbt. Wird durch Schmelzen mit Kalihydrat aufgeschlossen. Löst sich in glühendem 2fach-schwefelsauren Kali zu einer rothgelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weißen Masse erstarrt, welche beim Auflösen in Wasser Tantalsäure (nebst Zinnsäure) zurücklässt. Wird nicht von Säuren angegriffen, nur von Vitriolöl ein wenig. GAHN u. BERZELIUS (*Schw.* 16, 259, 283 u. 447).

Tantalit.			NORDENSKIÖLD.		BERZELIUS		
At.			Tamela.	At.	Kimito.		
MnO			1,12	1	36	7,36	7,4
FeO	1	85	13,75	1	35	7,19	7,2
TaO <sub>3</sub>	1	209	85,86	2	418	85,48	83,2
SnO <sub>2</sub>			Spur				0,6
	244	100,00	98,31		489	100,00	98,4

Folgende Arten von Tantalit sind mit größeren Mengen von Zinnstein und zum Theil auch von Wolfram gemengt; das darin gefundene Mangan- und Eisen-Oxyd dürfte auf Oxydul zu berechnen sein.

BERZELIUS.		
	Finbo.	Brodbo.
CaO	2,40	1,19 bis 1,50
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,98	7,15 6,61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,67	8,58 11,09
TaO <sub>3</sub>	66,89	66,22 66,39
SnO <sub>2</sub>	16,75	6,36 8,41
WO <sub>3</sub>		6,19 6,13
	101,79	100,59 100,12

#### Eisen und Scheel.

**A. Scheelsaures Eisenoxydul.** — **a. Einfach.** — Wässriges einfach-scheelsaures Kali gibt mit neutralen Eisenoxyd-salzen einen hellbraunen Niederschlag, welcher beim Er-

hitzen unter Verlust der Hälfte seines Wassers dunkler braun wird, welcher nicht durch kalte Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure, aber völlig durch kochende, unter Ausscheidung der Scheelsäure, zersetzt wird, und welcher sich in kochender Phosphorsäure, und, mit gelber Farbe, in warmer Kleesäure, aber nicht in Wasser löst. ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 343).

	Geglüht.			ANTHON.			Gewässert.			ANTHON.		
FeO	35	22,58		23,81			FeO	35	19,29		20	
WO <sup>3</sup>	120	77,42		76,19			WO <sup>3</sup>	120	65,93		64	
							8HO	27	14,34		16	

155 100,00 100,00 182 100,00 100

Hierher gehört auch der *Wolfram*, in welchem jedoch bald mehr, bald weniger scheelsaures Eisenoxydul durch scheelsaures Manganoxydul ersetzt ist. — Xsystem 2 u. 2gliedrig; gerad rectanguläre Säule mit abgestumpften Ecken und Seitenkanten, HAUT; nach MOHS 2 u. 1gliedrig,  $u^1 : u = 98^\circ 12'$ . Spec. Gew. 7,1 und 7,6; Härte zwischen Flussspath und Feldspath. Undurchsichtig, metallisch-demantglänzend, braunschwarz, von rothbraunem Pulver. — Wird im Kohlentiegel vor dem Gebläse unter Verlust von 40 bis 46 Proc. zu einer ganz vereinigten Metallmasse reducirt. VAUQUELIN. Schmilzt vor dem Löthrohr auf der Kohle ziemlich leicht zu einer eisenschwarzen, magnetischen, aufsen eine Zusammenhäufung von blättrigen Krystallen zeigenden Kugel; wird durch kohlensaures Natron auf der Kohle zu Scheeleisen reducirt, durch Schlämmen leicht zu scheiden; löst sich ziemlich leicht in Borax mit Eisenreaction, und leicht in Phosphorsalz, in der äussern Flamme zu einem grünen, in der innern Flamme zu einem dunkelrothen, schon bei kleinen Mengen von Wolfram undurchsichtigen Glase, welches bei kürzerem Schmelzen mit Zinn grün und bei längerem röthlich wird. BERZELIUS. — Lässt sich durch Schmelzen mit gewässertem, kohlensaurem oder zweifach-schwefelsaurem Kali, so wie mit Chlorcalcium, zersetzen. Kalihydrat und kohlensaures Kali geben hierbei, durch Wasser ausziehbares, scheelsaures Kali und zurückbleibendes oxydirtes Eisen und Mangan; zweifach-schwefelsaures Kali gibt lösliche Eisen- und Mangan-Salze und zurückbleibende Scheelsäure; Chlorcalcium gibt lösliches Chloreisen und Chlormangan und zurückbleibenden scheelsauren Kalk. — Mit erhitztem Vitriölöl gibt der Wolfram eine indigblaue Lösung, die sich an der Luft unter Absatz weißlicher Flocken entfärbt. SCHAFFGORSCH. — Heisse Salzsäure zieht aus dem feingepulverten Wolfram langsam das Eisen- und Mangan-Oxydul aus, und lässt die Scheelsäure als gelbes Pulver. Digerirt man Wolframpulver mit concentrirter Salzsäure in verschlossenen Gefäßen, so löst sie außer Eisen und Mangan etwas, durch Wasser fällbare, Scheelsäure, und lässt ein aufgequollenes schmutzigglaues Pulver, welches an der Luft gelb wird, und welches an Salzsäure das noch darin enthaltene Eisenoxydul, und an Ammoniak die Scheelsäure nicht eher abtritt, als bis sich das Eisenoxydul an der Luft in Oxyd verwandelt hat. BERZELIUS (*Schw.* 16, 478). Andere hierher gehörende Beobachtungen s. u. bei MARQUERITE und EHELMEN. Die Zersetzung erfolgt durch concentrirte Salpetersalzsäure schneller, als durch Salzsäure; aus der Flüssigkeit fällt bei Wasserzusatz die wenige Scheelsäure, die sich löste, eisenhaltig nieder. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 30, 194).

Gr. SCHAFFGOTSCH. EHELMEN. VAUQUELIN.

	At.			a	b	c	d
MgO						0,30	
MnO	1	36	4,64	4,74	4,97	4,48	5,75
FeO	4	140	18,04	19,16	19,34	19,19	20,77
WO <sup>3</sup>	5	600	77,32			76,20	
		776	100,00			100,07	



a ist Wolfram von Ehrenfriedersdorf; — b von Montevideo, von 7,544 spec. Gew.; — c u. d von Limoges.

	At.	BRUNNEN-SCHAFFGOTSCH.				At.	VAUQUELIN.			
		e	f	g	h		i	j	k	l
MnO	1	36	5,80	5,76	6,05	2	72	8,97	10,86	
FeO	3	105	16,91	17,97	17,95	3	105	13,51	13,08	
WO <sub>3</sub>	4	480	77,29		80,52	5	600	77,22		
		621	100,00		104,52		777	100,00		

e ist Wolfram von Cumberland; — f von Chanteloupe, von 7,437 spec. Gew.; — g aus dem Dpt. de la haute Vienne. Das von VAUQUELIN (*J. Chim. med.* 1, 244) gefundene Eisen- und Mangan-Oxyd ist in der Tabelle auf Oxydul berechnet.

	At.	Von Zinnwald.	SCHAFFGOTSCH.	ESKIMEN.
CaO				0,48
MnO	3	108	13,98	13,96
FeO	3	70	9,00	9,62
WO <sub>3</sub>	5	600	77,12	75,99
		778	100,00	100,05

Gr. SCHAFFGOTSCH (*Pogg.* 53, 475) betrachtet den Wolfram nicht als scheelsaures Eisenoxydul (und Manganoxxydul), sondern als Scheelsuboxydul-Eisenoxxydul (und Manganoxxydul) = (FeO; MnO), WO<sub>3</sub>, weil, wenn man die erhaltene Scheelsäure als solche, und nicht als Suboxydul berechnet, bei der Analyse ein Ueberschuss von 4 bis 5 Proc. sich ergibt. Doch zeigen nicht alle Analysen diesen Ueberschuss; auch ist kein Beispiel bekannt, dass das Scheelsuboxydul als eine Säure aufträte. Salzsäure könnte dann bei abgehaltener Luft keine Scheelsäure abscheiden. Die dieser Ansicht von SCHAFFGOTSCH günstig scheinende Erfahrung von WÖHLER u. BERINGER (*Ann. Pharm.* 39, 338), dass der Wolfram, in einem Strom von Chlorgas erhitzt, gleich dem Scheelsuboxydul ein Sublimat von scheelsaurem Chlorscheel (II, 477) nebst Anderthalbchlorereisen liefert, sucht ESKIMEN (*N. Ann. Chim. Phys.* 8, 506) daraus zu erklären, dass das Eisenoxxydul sich mit Scheelsäure in Eisenoxyd und Scheelsuboxydulersetzt; aber nur, wenn sich im Rückstande ein basisch scheelsaures Eisenoxxyd und Manganoxxyd zeigen sollte, ist diese Annahme zulässig.

Andersseits hält MARGUENITTE (*Compt. rend.* 17, 742) den Wolfram für eine Verbindung von Eisenoxxyd und Manganoxxyd mit Scheelsuboxyd, = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, gemischt mit Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Hierfür spricht nach Denselben folgendes Verhältniss: Aus feingeriebenem Wolfram zieht nicht zu heisse Salzsäure bei abgehaltener Luft Eisenoxxyd aus, während blaues Scheelsuboxyd bleibt; aber beim Kochen oder längeren Zusammenstellen der erhaltenen Lösung mit demselben entsteht salzsaures Eisenoxxydul und gelbe Scheelsäure. — Dagegen erhielt ESKIMEN (*Compt. rend.* 17, 1198) beim Zusammenstellen von zartem Wolframpulver mit kalter concentrirter Salzsäure bei abgehaltener Luft eine Flüssigkeit, welche bei Wasserzusatz Scheelsäure absetzte, und Eisenoxxydul, frei von Oxyd, gelöst behielt; nur, wenn bei längerer Einwirkung die Menge des salzsauren Eisenoxxyduls zunahm, zeigten sich neben ausgeschiedener gelber Scheelsäure auch blaue Theilchen. Scheelsäure (aus scheelsaurem Ammolak durch Salzsäure gefällt) verwandelt sich bei der Digestion mit salzsaurem Eisenoxxydul und concentrirter Salzsäure sogleich, unter gleichzeitiger Bildung von etwas salzsaurem Eisenoxxyd, in eisenfreies blaues Scheelsuboxyd, welches bei Wasserzusatz wieder gelb wird, daher es bei Anwendung verdünnter Salzsäure nicht entsteht. Zersetzt man daher den Wolfram durch concentrirte Salzsäure, so wird ein Theil der ausgeschiedenen Scheelsäure durch das gebildete salzsaure Eisenoxxydul zu Scheelsuboxyd reducirt.

b. *Zweifach.* — Man fällt ein Eisenoxxydulsalz durch

zweifach-scheelsaures Alkali. Der zimmetbraune käsige Niederschlag erhärtet schon unter der Flüssigkeit, und trocknet zu einer Masse von rostbraunem Pulver aus, welche beim Glühen unter Wasserverlust und Verdunkelung der Farbe zusammenbackt. Nicht in Wasser, aber in heisser wässriger Phosphorsäure und Kleeensäure löslich. ANTHON. — Durch Fällen eines Eisenoxydulsalzes mit einer heiss gesättigten Lösung des zweifach-scheelsauren Ammoniaks erhält man einen ziegelrothen Niederschlag. Verdünnte Salzsäure zieht daraus das Eisenoxydul, die Scheelsäure lassend; concentrirte Salzsäure nimmt neben Oxydul auch Oxyd auf, unter blauer Färbung der ausgeschiedenen Scheelsäure; kalte Kalilauge zieht die Scheelsäure aus, und lässt grünweisses Eisenoxydulhydrat. ERELMEYER (*Compt. rend.* 17, 1198).

	Geglüht.		ANTHON.		Lufttrocken.		ANTHON.
FeO	35	12,73	12,77	FeO	35	11,94	12
2WO <sup>3</sup>	240	87,27	87,23	2WO <sup>3</sup>	240	81,91	82
				2H <sub>2</sub> O	18	6,15	6
	275	100,00	100,00		293	100,00	100

B. Kohlenstoff-Scheel-Eisen. — Scheelsäure gibt mit Gusseisen vor dem Gebläse ein bräunlichweisses, hartes, körniges Gemisch. DE LUYART.

C. Dreifachschwefelscheel-Einfachschwefeleisen. — FeS, WS<sup>2</sup>. — Schwefelsaures Eisenoxydul gibt mit wässrigem Dreifachschwefelscheelkalium eine dunkelgelbe Lösung.

D. Dreifachschwefelscheel-Anderthalbschwefeleisen. — Fe<sup>2</sup>S<sup>3</sup>, 3WS<sup>2</sup>. — Mit Eisenoxydsalzen gibt wässriges Dreifachschwefelscheelkalium einen dunkelbraunen voluminösen Niederschlag, zu einem leberbraunen Klumpen austrocknend. BERZELIUS.

#### Eisen und Molybdän.

A. Molybdän-Eisen. — Blaugrau, hart, spröde, feinkörnig, magnetisch; bei gleichen Theilen vor dem Löthrohr schmelzbar, nicht bei 2 Th. Molybdän auf 1 Eisen.

Auch mehrere Eisensauen halten vorzüglich Eisen mit Molybdän: a. Eisensau von der Oberhütte bei Eisleben, beim Schmelzen der Kupferschiefer über Schachtöfen fallend. — α. Feinkörnige. — β. Grobkörnige. HEINE (*J. pr. Chem.* 9, 176). — b. Sogen. Magdeburger Meteoreisen, hält Schlacke mit speisgelbem Kupferrothstein beigemengt; wohl die Eisensau eines Kupferofens. — α ist die Analyse eines feinkörnigen, β die eines grobkörnigen Stückes durch STROMAYER (*Pogg.* 28, 551), — γ ist die Analyse von WEHLE (*Zeitschr. Phys. u. W.* 3, 168). — c. Eisensau, in der Nähe der rothen Hütte am Harz gefunden, von WICKERS (*Pogg.* 28, 565) untersucht. — d. Eisensau, bei Lauchstädt unter der Erde gefunden. STRINBERG (*J. pr. Chem.* 18, 379).

	a, α	a, β	b, α	b, β	b, γ	c	d
Ca						0,29	Spur
MgO, Al <sup>2</sup> O <sub>3</sub>							Spur
Mn			0,01	0,02	0,12	0,14	
Fe	57,91	73,26	74,60	76,77	78,11	81,14	50 bis 80
Co	0,67	0,77	3,07	3,25	4,16	2,40	Spur
Ni	8,42	4,63	1,28	1,15	0,84	Spur	1 „ 6
Cu	2,45	1,79	4,32	3,40	5,34	7,69	2 „ 4
Ag					Spur		
Mo	28,49	9,13	10,19	9,97	5,28	1,08	10 „ 30
Si			0,39	0,35	1,83	1,94	
C	0,97	1,42	0,48	0,38	1,20	0,69	Spur
As			2,47	1,40	2,70	1,82	
P	3,52	6,03	2,27	1,25	1,88	0,81	2 „ 5
S	0,60	0,09	0,92	2,06	2,94	0,62	Spur
	97,98	97,14	100,00	100,00	99,80	99,82	

**B. Molybdänsaures Eisenoxyd.** — Salzsäures Eisenoxyd wird durch molybdänsaures Kali braun gefällt. SCHEELÉ.

**C. Dreifachschwefelmolybdän-Einfachschwefeleisen.** —  $\text{FeS}, \text{MoS}^2$ . — Bildet sich, wegen des Eisengehalts des Wasserbleis bei der Darstellung (I) des Dreifachschwefelmolybdänkaliums (II, 518, unten). Ist letzteres aus der geglühten Masse grösstentheils durch Wasser ausgezogen, so löst sich auch die Eisenverbindung auf, die Flüssigkeit dunkel weinroth färbend. Aus dieser Lösung wird beim Abdampfen durch die zugleich darin vorhandene Kaliumverbindung die Eisenverbindung als eine schwarze Gallerte gefällt. Dieselbe löst sich in Wasser leicht zu einer weinrothen Flüssigkeit, die sich an der Luft sehr verdunkelt, und sich im verdünnten Zustande sehr leicht, unter Absatz eines blass rostgelben Pulvers, zersetzt. In dasselbe verwandelt sich die schwarze Gallerte beim Eintrocknen. BERZELIUS.

**D. Dreifachschwefelmolybdän-Anderthalbschwefeleisen.** — Durch Fällen eines Eisenoxysalzes mittelst wässrigem Dreifachschwefelmolybdänkaliums. — Dunkelbrauner Niederschlag, nach dem Trocknen schwarz, und von braunem Pulver. Entwickelt bei der Destillation viel Schwefel und lässt eine graue, glänzende, dem Wasserblei im Aeussern ähnliche Masse. Löst sich im Ueberschusse des wässrigen Dreifachschwefelmolybdänkaliums mit schwarzer Farbe, fällt jedoch in 24 Stunden meistens wieder daraus nieder. BERZELIUS.

**E. Vierfachschwefelmolybdän-Einfachschwefeleisen.** — Nur wenn das Eisenoxysalz überschüssig ist, erzeugt das wässrige Vierfachschwefelmolybdänkalium einen rothen Niederschlag.

**F. Vierfachschwefelmolybdän - Anderthalbschwefeleisen.** — Durch Fällung eines Eisenoxysalzes. Rother Niederschlag. BERZELIUS.

#### Eisen und Vanad.

**A. Vanadsaures Eisenoxyd?** — Eisenoxysalze geben mit einfach-vanadsaurem Kali einen dunkelgrünbraunen

Niederschlag, in Salzsäure mit grüner Farbe löslich, und vielleicht als vanadigsaures Eisenoxyd zu betrachten; mit zweifach-vanadsaurem Kali geben sie einen grünen Niederschlag, welcher allmählig grau, dann nach 2-4 Stunden gelb und krystallisch wird, unter erst grüner, dann gelber Färbung der Flüssigkeit. **BERZELIUS.**

**B. Vanadsaures Eisenoxyd.** — Einfach-vanadsaures Kali gibt mit dreifach-schwefelsaurem Eisenoxyd einen strohgelben, ein wenig in Wasser löslichen Niederschlag. Auch zweifach-vanadsaures Kali gibt einen strohgelben Niederschlag, welcher jedoch bald ein krystallisches Ansehen erhält. **BERZELIUS (Pogg. 22, 59).**

Eisen und Chrom.

**A. Chromoxyd-Eisenoxydul.** — *Chrom Eisenstein.* — Regelmäßiges Oktaeder. (isomorph mit Spinell, Gahnit, Magnetisen, Zeilantit und Franklinit). Spec. Gew. 4,8 bis 4,5; Härte zwischen Apatit und Feldspath. Undurchsichtig; halbmatalglänzend; eisenschwarz bis schwarzgrau, von braunem Pulver. Nicht oder schwach magnetisch. — Das darin enthaltene Eisenoxydul lässt sich durch Glühen in Wasserstoffgas nicht zu Metall reduciren. **H. ROSE (Pogg. 15, 275).** Der Wollfram wird in der innern Löthrohrflamme magnetisch, ohne zu schmelzen. Wird von kohlensaurem Natron auf Platin nicht angegriffen (gibt damit nach **ABICH** eine gelbliche Schlacke, chromsaures Natron haltend); liefert mit kohlensaurem Natron auf Kohle in der innern Flamme Eisen; löst sich langsam, aber völlig in Borax oder Phosphorsalz mit der von Eisen herrührenden Färbung, die aber beim Erkalten (auch bei sehr wenig Chrom Eisenstein, **ABICH**) der smaragdgrünen des Chromoxyds Platz macht; diese zeigt sich am deutlichsten nach der Behandlung in der innern Flamme, besonders bei Zusatz von Zinn. **BERZELIUS.** — Theilt kochenden Säuren bloß eine Spur Eisen mit. Zerfällt beim Glühen mit Salpeter in Eisenoxyd und chromsaures Kali. — Der Chrom Eisenstein ist  $\text{FeO}, \text{Cr}^2\text{O}^3$ , doch ist darin ein Theil des Eisenoxyduls durch Bittererde und ein Theil des Chromoxyds durch Alaunerde und vielleicht auch durch Eisenoxyd vertreten.

Chrom Eisenstein.

**ABICH, a.**

**ABICH, b.**

	At.				At.			
MgO	5	100	7,49	7,52	8	160	9,46	9,69
FeO	8	280	20,99	20,18	9	315	18,61	18,97
Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	10	800	59,96	60,04	12	960	56,74	54,99
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	8	154,2	11,56	11,77	5	257	15,19	13,28
SiO <sup>2</sup>				0,36				0,33

1334,2 100,00 99,82 1692 100,00 97,64

a ist krystallisirt, b ist derber Chrom Eisenstein von Baltimore; bei der Berechnung der Analyse von a und b auf 100 Th. durch **ABICH (Pogg. 23, 355)** finden sich Verstöße, welche auf vorstehender Tabelle berichtet sind.

Die folgenden Analysen, bei welchen größtentheils Bittererde überschüssig zu sein scheint, lassen keine genaue Berechnung zu:

**BERTHIER.**

**SKYBERT.**

**LAUGIER.**

**KLAPROTH.**

	a	b	c	d	e	f
MgO					5,36	
MnO			Spur	1		
FeO	35,0	36,00	35,14	34	25,66	38,0
Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	51,6	39,51	51,56	53	54,08	55,5
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	10,0	13,00	9,72	11	9,02	6,0
SiO <sup>2</sup>	8,0	10,60	2,90	1	4,83	2,0
HO						2,0
	99,6	99,11	99,32	100	98,85	98,5

a und b ist Chromeisenstein von Baltimore, — c aus Pennsylvanien, — d aus Sibirien, — e von Roerhaas, — f von Krieglach.

**B. Chromoxyd-Eisenoxyd.** — Chromsaures Kali gibt mit schwefelsaurem Eisenoxydul einen gelbbraunen Niederschlag, aus welchem Kali keine Chromsäure auszieht, und welcher sich in Salpetersäure zum Theil mit grüner Farbe löst. VAUQUELIN.

**C. Chromsaures Eisenoxyd.** — a. *Basischeres.* — Braunes Pulver, welches durch Wasser, besonders durch heisses, in sich lösende Chromsäure und zurückbleibendes Eisenoxyd zersetzt wird. MAUS.

b. *Vierfachsaurer.* — Durch Digestion der wässrigen Chromsäure mit überschüssigem Eisenoxydhydrat erhält man eine braune Lösung, auf 25,06 Th. Eisenoxyd 74,94 Th. Chromsäure haltend, weder durch Verdünnung mit Wasser, noch durch Kochen zu trüben, die beim Verdunsten eine braune, in Wasser und Weingeist lösliche Harzmasse lässt. MAUS (Pogg. 9, 122).

**D. Kohlenstoff-Chrom-Eisen.** — a. *Chromreicheres.* 1. Man setzt ein Gemenge von Chromoxyd und Eisenoxyd in einem Kohlentiegel einer sehr heftigen Hitze aus. — 2. Man schmelzt im Kohlentiegel 100 Th. Chromeisenstein mit 70 Kieselerde und 30 Kalk, oder mit 100 Glas, oder mit 40 Borax. Diese Flüsse nehmen die dem Chromeisenstein beigemengten Erden zu einer Schlacke auf; je reiner das Erz, um so weniger Fluss ist nöthig; Zusatz von 60 Eisenoxyd vermehrt die Menge des zu erhaltenden Chromeisens. — Hart, spröde, krystallisch, weißer als Eisen, und sehr glänzend; minder schmelzbar, minder magnetisch, minder leicht durch Säuren angreifbar, als Eisen; alles dieses in um so höherem Grade, je größer das Verhältniss des Chroms. Die nach (1) aus gleichviel Chromoxyd und Eisenoxyd erhaltene Verbindung zeigt krystallischen Bruch, enthält Höhlen mit säulenförmigen Krystallen, ritzt das Glas so stark, wie Diamant, ist weißer, als Platin, lässt sich im Achatmörser in ein feines metallglänzendes Pulver verwandeln; wird selbst von kochender Salpetersalzsäure sehr wenig angegriffen; lässt sich durch Schmelzen mit Salpeter oxydiren. BERTHIER (Ann. Chim. Phys. 17, 55; auch Schw. 43, 419; auch Gub. 72, 247).

b. *Chromstahl.* — 1. Die Legirung a liefert beim Zusammenschmelzen mit Gussstahl einen sehr harten, gut zu bearbeitenden Stahl, welcher dann durch Behandlung mit Schwefelsäure schöne damascirte Zeichnungen mit silberweißen Adern erhält. BERTHIER. — 2. Durch Zusammenschmelzen von 3 Th. Chrom mit 100 Stahl erhält man ein sehr hartes Gemisch, jedoch in der Hitze so malleabel, wie Eisen, welches sowohl beim Behandeln der polirten Fläche mit Schwefelsäure, als beim bloßen Erhitzen schön damascirt

wird. — 3. Das Gemisch aus 1 Th. Chrom und 100 Stahl verhält sich eben so, nur ist es etwas weicher. FARADAY u. STODART.

## Eisen und Uran.

*Uran-Eisen?* — Man fällt ein Gemisch eines Eisensalzes mit einem Uransalze durch Ammoniak, und reducirt die beiden gefällten Oxyde in der Glühhitze durch Wasserstoffgas. Der Rückstand [ob Verbindung oder Gemenge?] verbrennt nach dem Erkalten sehr lebhaft an der Luft. ARFVEDSON.

## Eisen und Mangan.

**A. Mangan-Eisen.** — Durch Aufnahme von Mangan wird das Eisen weißer und spröder, und es verliert bei ungefähr 32 Proc. Mangangehalt seinen Magnetismus. MUSHET.

Uebermangansaures Kali gibt mit salzsaurem Eisenoxyd keine Veränderung. FROMMENZ.

**B. Kohlenstoff-Mangan-Eisen.** — Das Mangan vereinigt sich leicht mit Stahl. Die Verbindung ist in der Hitze leicht zu schmieden, aber in der Kälte sehr spröde. Sie gibt eine sehr deutliche, sehr schwarze Damascirung. BRÉANT.

**C. Phosphorsaures Manganoxydul-Eisenoxydul.** — a. *Viertel.* — *Triplit, Phosphormangan.* — Derb, von flachmuschligen Bruch und 8,43 spec. Gew.; härter als Flussspath, an den Kanten durchscheinend, schwach fettglänzend, pechschwarz bis nelkenbraun, von gelbgrauem Pulver. — Entwickelt beim Erhitzen wenig Wasser, Flusssäure haltend. Schmilzt vor dem Löthrohr auf der Kohle leicht, unter starkem Brausen, zu einer schwarzen, metallglänzenden, sehr magnetischen Kugel, welche bei Zusatz von kohlensaurem Natron in der innern Flamme viel Phosphoreisen liefert. Gibt mit kohlensaurem Natron auf Platin Chamäleon. Löst sich leicht in Borax, in der äußern Flamme mit der Reaction des Mangans, in der innern mit der des Eisens; löst sich noch leichter in Phosphorsalz, fast bloß die letztere Reaction und nur bei sehr laugem schwachen Behandeln in der äußern Flamme die des Mangans zeigend. Löst sich in Salzsäure. BERZELIUS.

*Triplit.*

BERZELIUS (von Limoges).

4 MnO	144	33,74	32,60
4 FeO	140	33,80	31,90
3 PO <sup>5</sup>	142,8	33,46	32,78
3 CaO, PO <sup>5</sup>			3,20

---

4MnO, PO <sup>5</sup> + 4FeO, PO <sup>5</sup>	426,8	100,00	100,48
---	-------	--------	--------

---

Der Triplit von Limoges ätzt beim Erwärmen mit Vitriolöl so stark das Glas, dass es dem Eisenapitit verwandt sein möchte. GM.

**b. Drittel.** — a. *Triphytin.* — 3(LiO; MnO; FeO), PO<sup>5</sup>, oder ausführlicher: 3( $\frac{1}{3}$  LiO,  $\frac{1}{3}$  MnO,  $\frac{1}{3}$  FeO), PO<sup>5</sup>. — Xsystem 3 u. 1gliedrig. Die Blättdurchgänge führen auf Fig. 85, ohne 4- und  $\alpha$ -Flächen.  $\alpha^1$ : u ungefähr = 132°; leicht spaltbar nach i, wenig nach u und t. Spec. Gew. 3,6; wenig härter als Apatit. Wenig durchscheinend, ziemlich stark fettglänzend; grüngrau, stellenweise bläulich; von grauweißem Pulver. Gibt beim Erhitzen wenig Wasser. Verknistert vor dem Löthrohr, schmilzt dann sehr leicht und ruhig zur dunkelstahlgrauen magnetischen Kugel, färbt dabei die Flamme blass blaugrün, mitunter röthlich, und nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure stärker blaugrün. Zeigt beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron auf Platin schwache

**Manganreaction;** löst sich in Borax unter Eisenreaction. Tritt an Kalilauge Phosphorsäure ab. Löst sich leicht in Salzsäure; die Lösung, zur Trockne abgedampft und mit Weingeist gekocht, ertheilt seiner Flamme beim Anzünden eine purpurrothe Farbe. FUCHS (*J. pr. Chem.* 8, 98; 5, 319).

	FUCHS.			
	Triphylin.		Habenstein.	Oder:
2 LiO	28,8	3,42	3,40	3,45
MnO	36	4,28	4,70	4,75
12 FeO	420	49,89	48,57	49,16
5 PO <sup>5</sup>	357	42,41	41,47	42,64
SiO <sub>2</sub>			0,53	
H <sub>2</sub> O			0,68	
	841,8	100,00	99,35	100,00

**β. Tetraphylin oder Perowskin.** —  $3(\text{LiO}; \text{MgO}; \text{MnO}; \text{FeO}), \text{PO}_5$ , oder ausführlicher:  $3(\frac{1}{4} \text{LiO}, \frac{1}{4} \text{MgO}, \frac{1}{4} \text{MnO}, \frac{1}{4} \text{FeO}), \text{PO}_5$ . — Von Keiti, bei Tamela. — Gleich im Aeußern dem Triphylin, doch ist sein frischer Bruch gelb und schwärzt sich allmählig an der Luft. Zeigt auch vor dem Löthrohr stärkere Manganreaction. Färbt mit kohlensaurem Natron auf Platin die Löthrohrflamme roth; gibt mit Boraxsäure und Eisendrath Phosphoreisen. BERZELIUS u. NORDENSKIÖLD (*Pogg.* 36, 473).

	Tetraphylin.	BERZELIUS u. NORDENSKIÖLD.	
7 LiO	100,8	8,08	8,2
MgO	20	1,59	1,7
4 MnO	144	11,47	12,1
12 FeO	420	33,43	38,6
8 PO <sup>5</sup>	571,2	45,48	42,6
	1256	100,00	103,3

**γ. Eisenapatit.** —  $3[3(\text{MnO}; \text{FeO}), \text{PO}_5] + \text{FeF}$ , oder ausführlicher:  $3\text{MnO}, \text{PO}_5 + 2(3\text{FeO}, \text{PO}_5) + \text{FeF}$ . — Die Blätterdurchgänge der undeutlich krystallischen Masse scheinen einer 6seitigen Säule zu entsprechen. Spec. Gew. 3,97; Härte des Apatits. Fettglänzend, nelkenbraun. Verknüsert vor dem Löthrohr und schmilzt leicht, unter Aufwallen, zu einer metallglänzenden, blauschwarzen, sehr magnetischen Kugel; löst sich leicht in Borax oder Phosphorsalz. Entwickelt mit erwärmtem Vi-triölöl Flusssäure. Löst sich leicht in warmer Salzsäure. FUCHS (*J. pr. Chem.* 18, 499).

	Eisenapatit.	FUCHS (von Zwiesel).	
3 MnO	108	18,70	20,34
6 FeO	210	36,35	35,44
3 PO <sup>5</sup>	214	37,04	35,60
Fe	27	4,67	4,76
F	18,7	3,24	3,18
Quarz			0,68
	577,7	100,00	100,00

**c. Zweifelfinstel?** — **a. Hetepozit.** —  $5(\text{MnO}; \text{FeO}), 2\text{PO}_5 + 2\text{Aq}?$  [Sollte nicht auch Lithon darin vorkommen?] — Blättrige Masse, deren 3 Blätterdurchgänge auf eine schiefe rhombische Säule schließen lassen, mit Seitenkanten von ungefähr 100° und 80°. Spec. Gew. des frischen 3,524, des verwitterten 3,390; ritzt Glas, nicht Quarz. Schwach fettglänzend; grüngrau ins Bläuliche; an den der Luft ausgesetzten Flächen halbmattglänzend und violett. Schmilzt vor dem Löthrohr zu einer halbmattglänzenden dunkelbraunen Kugel. Löst sich in Salzsäure unter Zurücklassung von wenig Kieselerde. DURNÁNOV (*Ann. Chim. Phys.* 41, 387; Ausz. *Pogg.* 17, 495). Das frische Mineral gibt bald ein graues, bald ein gelbes Pulver, das verwitterte ein violettes. Entwickelt mit Salzsäure Chlor, muss also etwas freies Manganoxyd halten. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 30, 204).

	Heteposit.		DUFRENÖY.	VAUQUELIN.
5 MnO	130	17,78	17,57	16,5
10 FeO	350	34,57	34,89	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 33,5
6 PO <sub>5</sub>	428,4	42,32	41,77	50,0
6 HO	54	5,33	4,40	5,0
SiO <sub>2</sub>			0,22	2,5
	1012,4	100,00	98,85	107,5

β. Huraulit. — 5(MnO; FeO), 2PO<sub>5</sub> + 8Aq? — Xsystem 2 u. 2gliedrig; Fig. 99, zum Theil mit t-Fläche.  $u:u' = 62^{\circ} 30'$ ;  $a:a = 80^{\circ}$ . Ohne Blätterdurchgänge, von muschligem Bruche und 2,370 spec. Gew. Härter als Kalkspath, durchsichtig, blass hyacinthroth. Entwickelt beim Erhitzen Wasser, und schmilzt vor dem Löthrohr sehr leicht zu einer schwarzen, metallglänzenden Kugel. DUFRENÖY (Ann. Chim. Phys. 41, 887; Ausz. Pogg. 17, 498). — Weiss, ins Rosenrothe. VAUQUELIN (Ann. Chim. Phys. 30, 294).

	Huraulit.		DUFRENÖY.	VAUQUELIN.
15 MnO	540	84,30	82,85	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } 47,2
5 FeO	175	11,12	11,10	
8 PO <sub>5</sub>	571,2	86,29	88,00	
82 HO	288	18,29	18,00	
	1574,2	100,00	99,95	100,0

D. Phosphorsaures Eisenoxyd-Manganoxyd. — Verwitterter Triphylin, oder sogen. Triplit von Bodenmais. — 6(Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 4PO<sub>5</sub> + 5Aq.

			FUCHS.
1 Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	10,00	8,94
5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	890	48,71	48,17
4 PO <sub>5</sub>	285,6	35,67	35,70
5 HO	45	5,62	5,30
SiO <sub>2</sub>			1,40
	800,6	100,00	99,51

# Eisen und Arsen.

A. Arsen-Eisen. — a. Halb. — 54 Th. (2 At.) Eisenfeile, mit 108 Arsen bei abgehaltener Luft geglüht, behalten 73,44 [fast 1 At.] Arsen zurück. GERLEN. Das gebildete Arsen-eisen ist nicht geschmolzen, weiss, sehr spröde und leicht zu pulvern. BERGMAN, GERLEN.

b. Einfach. — Findet sich als Arsenikeisen oder Arsenicalkies. — Xsystem 2 u. 2gliedrig; gerad rhombische Säule;  $u':u = 122^{\circ} 26'$ , mit 2 auf die 2 stumpfen Ecken gesetzten γ-Flächen zugeschärft; spaltbar nach p. Spec. Gew. 7,22; in der Härte zwischen Flussspath und Feldspath. Silberweiss ins Stahlgraue; von schwarzgrauem Pulver. MOHS. — Gibt, in verschlossenen Gefässen erhitzt, ein Sublimat von Arsen; schmilzt auf der Kohle vor dem Löthrohr mit starkem Arsengeruch zu einer schwarzen magnetischen Masse; löst sich in Salpetersäure unter Abscheidung von arseniger Säure.

	At.			E. HOFMANN.		TH. SCHREIBER.	HOFMANN
				a, α	a, β	b, α	b, β c
Fe	1	27	26,47	28,06	28,76	28,14	27,87 13,49
Co							5,10
Ni							13,37
As	1	75	73,53	65,99	71,24	70,22	72,13 60,41
S				1,94		1,28	5,20
Serpentin				2,17			
	1	102	100,00	98,16	100,00	99,64	100,00 97,57



a ist Arsenkies von Reichenstein, — b von Fessum, — c von Sladmig; in diesem ist das Eisen zum Theil durch Kobalt und Nickel vertreten. — a, a und b, c gibt die unmittelbare Analyse; wird hiervon das Ganggestein abgezogen und der Schwefel nebst so viel Eisen und Arsen, als nöthig ist, um den Schwefel in Arsenkies zu verwandeln, so bleibt Eisen und Arsen in dem unter a,  $\beta$  und b,  $\beta$  berechneten procentischen Verhältnisse. vgl. E. HOFMANN und Th. SCHREINER (*Pogg.* 25, 489; 49, 538; 50, 153).

**B. Arsenigsaures Eisenoxydul.** — Arsenigsaures Ammoniak gibt mit Eisenvitriol einen grünweissen, sich gelblich färbenden Niederschlag, in wässrigem Ammoniak mit grün-gelber Farbe löslich, nicht in arsenigsaurem Ammoniak und andern Ammoniaksalzen. WITTSTEIN.

Aus Eisenvitriol durch Ammoniak gefälltes und gewaschenes Eisenoxydulhydrat (3 Th. trocknes Oxydul haltend), mit der wässrigen Lösung von 1 Th. arseniger Säure geschüttelt, löst sich theilweise. Das Filtrat [welches GUIBOURT als arsenigsaures Eisenoxydul betrachtet, welches aber wohl saures arsenigsaures Eisenoxyd ist] entwickelt im Apparat von MARSH viel Arsen; es gibt mit Hydrothion eine dunkelbraune Färbung, die durch Salzsäure wieder verschwindet, ohne gelben Niederschlag [sel nicht wenigstens Schwefel nieder, von der Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul herrührend?]; es färbt sich mit Ammoniak gelb; mit schwefelsaurem und Kupferoxyd-Ammoniak dunkelgelb, ohne Niederschlag, und mit Galläpfeltinctur sogleich schwarz. GUIBOURT.

**C. Arsenigsaures Eisenoxyd.** — a. Viertel. — 1. Wird aus essigsaurem Eisenoxyd durch freie arsenige Säure oder durch arsenigsaures Alkali gefällt. Die freie Säure fällt das Eisenoxyd aus der essigsauren Lösung vollständig, aber gar nicht aus der schwefel-, salz- oder salpeter-sauren Lösung. BUNSEN. Der aus essigsaurem Eisenoxyd durch arsenigsaures Ammoniak erhaltene Niederschlag lässt sich nur durch anhaltendes Waschen vom essigsauren Ammoniak befreien. SIMON. — 2. Dasselbe Salz entsteht beim Schütteln von frischgefälltem Eisenoxydulhydrat mit wässriger arseniger Säure. 1 Th. in Wasser gelöste arsenige Säure wird durch Hydrat, welches 10 bis 12 Th. trocknes Oxyd hält, völlig niedergeschlagen; bei weniger Hydrat ist die Fällung auch noch fast vollständig. BUNSEN. Um 1 Th. arsenige Säure aus ihrer wässrigen Lösung aufzunehmen, sind 6,67 Th. trocknes Oxyd in Hydratgestalt nicht ganz, und 10 Th. sind mehr als hinreichend. GUIBOURT.

Nach (1) erhält man einen voluminösen, gelbbraunen, dem Eisenoxydhydrat ähnlichen Niederschlag, zu einer pech-schwarzen Masse von muschligen, fettglänzenden Brüchen und ochergelbem Pulver anstrocknend. BUNSEN. — Es entwickelt beim Erhitzen in einer Glasröhre Wasser und arsenige Säure, doch bleibt immer etwas Säure beim Oxyde zurück. BUNSEN. Das nach (2) erhaltene Salz lässt beim Glühen 67 Proc. Eisenoxyd, noch Arsen haltend. GUIBOURT. Das rückständige Eisenoxyd ist frei von Arsen. SIMON (*Pogg.* 40, 442). — Stärkere Säuren lösen das Salz unter Ausscheidung arseniger Säure; Essigsäure ist selbst auf das frischgefällte Salz ohne Wirkung. BUNSEN (BUNSEN und BERTHOLD *das Eisenoxydhydrat* z. s. w. Gött. 1884).

			BUNSEN.
4Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	312	69,48	68,28
As <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	99	21,71	21,73
5HO	45	9,87	9,99
4Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> + 5Aq	456	100,00	100,00

**b. Anderthalb ?** — Fügt man zu Eisenvitriol, durch Salpetersäure oxydirt, dann mit Ammoniak neutralisirt, eine gesättigte Lösung von arseniger Säure in heisser Natronlauge, durch Erkalten von der überschüssigen arsenigen Säure befreit, so entsteht erst nach 12 Stunden ein reichlicher gelber Niederschlag, welcher zunimmt, wenn man wiederholt die darüber stehende sauer gewordene Flüssigkeit wieder mit Ammoniak neutralisirt, bis sie völlig entfärbt ist. — Im feuchten Zustande dunkelgelb, nach dem Trocknen rubinroth, durchsichtig, hart, von gelbem Pulver. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° 11,8 Proc. Wasser; 100 Th. bei 100° getrocknetes Salz entwickeln beim Glühen, neben etwas Wasser, die meiste arsenige Säure, und lassen 86,69 Th. Eisenoxyd, welches noch arsenige Säure hält, und bei längerem Glühen nur noch 84,16 beträgt, aber noch nicht ganz arsenfrei ist. Hiernach ist das wasserfreie Salz als  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{As}_2\text{O}_3$  zu betrachten, und das lufttrockne als  $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{As}_2\text{O}_3 + 7\text{Aq.}$  Das Salz gibt mit Natronlauge eine dunkelrothe Lösung, welche nicht durch Kohlensäure getrübt wird, und welche beim Abdampfen einen röthlichen, völlig in Wasser löslichen Rückstand lässt. GUIBOUT (J. Chim. méd. 15, 306; auch N. Br. Arch. 23, 69).

**D. Arsensaures Eisenoxydul.** — **a. Drittel.** — Arsensaures Ammoniak gibt mit schwefligsaurem Eisenoxydul einen weissen Niederschlag. CHENEVIX.

			CHENEVIX.
3 FeO	105	38,32	48
AsO <sup>5</sup>	115	41,97	38
6 HO	54	19,71	19
	274	100,00	100

**b. Halb.** — Der weisse Niederschlag, welchen Eisenoxydulsalze mit arsensaurem Ammoniak geben, und bei welchem nicht untersucht wurde, ob er halb- oder drittel-saures Salz ist, färbt sich an der Luft schmutziggrün; er entwickelt beim Erhitzen arsenige Säure und lässt einen grauen, Eisenoxyd haltenden Rückstand; er löst sich sparsam in Ammoniak zu einer sich an der Luft grünenden Flüssigkeit. BERZELIUS. Die Lösung in Ammoniak ist grüngelb und trübt sich in mehreren Stunden nicht an der Luft; das Salz löst sich nicht in arsensaurem Ammoniak und andern Ammoniaksalzen. WITTESTEIN.

**c. Saures.** — Eisen löst sich in wässriger Arsensäure auf. SCHEELÉ. Wirkt die Säure wochenlang bei abgehaltener Luft ein, so setzen sich kugelförmig-vereinigte asbestartige Faden von [einfach?] arsensaurem Eisenoxydul nebst schwarzen Nadeln von metallischem Arsen ab. FISCHER (Pogg. 9, 363).

**E. Arsensaures Eisenoxydoxydul.** — **a. Würfelerz.** — Krystall regulär. Fig. 1, 4, 5, 8. Spaltbar nach den Würfelflächen. Spec. Gew. 3,00. Härter als Kalkspath. Durchscheinend, glasglänzend; pistaciengrün ins Bräunliche; von strohgelbem Pulver. — Entwickelt beim Erhitzen Wasser und wird roth; bläht sich bei stärkerem Erhitzen, wenig oder keine arsenige Säure sublimirend, ein wenig auf, und behält seine rothe Farbe; entwickelt, auf der Kohle geschmolzen, starken Arsengeruch und schmilzt zu einer metallischgrauen magnetischen Schlacke, in Borax oder Phosphorsalz unter Arsengeruch und Eisenreaction löslich. BERZELIUS. Tritt an Kalilauge Arsensäure ab, unter Abscheidung von schwarzem wasserfreiem Eisenoxydoxydul; löst sich leicht in Salzsäure oder Salpetersäure, nicht in Wasser.

Würfelerz.				BERZELIUS. Cornwall.	
	At.			0,60 bis 0,65	
CuO					
FeO	1	35	12,41		
Fe <sup>2</sup> O <sub>3</sub>	1	78	27,66	40,56	39,20
AsO <sup>5</sup>	1	115	40,78	38,00	37,82
PO <sup>5</sup>				0,70	2,53
HO	6	54	19,15	19,57	19,61
Bergart				0,35	1,76
FeO, Fe <sup>2</sup> O <sub>3</sub> , AsO <sup>5</sup> + 6Aq 282				100,00	100,57

BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 31, 413; *Jahresher.* 4, 144; 5, 206) nimmt an, dass ein Theil des gefundenen Eisenoxyds als Oxydul im Würfelerz vorhanden ist, und gibt die Formel  $3\text{FeO}, \text{AsO}^5 + 3\text{Fe}^2\text{O}_3, 2\text{AsO}^5 + 18\text{Aq}$ , was dieselbe procentische Zusammensetzung gibt.

b. *Skorodit*. — Xsystem 2 u. 3gliedrig. Gerad rhombische und rectangularäre Säule, mit den Flächen eines Rhombenoktaeders zugespitzt.  $u^1 : u = 111^\circ 34'$ . Spec. Gew. 3,16. Härter als Kalkspath. Mit bläulicher Farbe durchscheinend; glasglänzend, lauchgrün bis ins Braune; von grünweißem Pulver. — Entwickelt beim Erhitzen zuerst Wasser unter grauweißser oder gelblicher Färbung; gibt bei stärkerem Erhitzen unter Schwärzung ein Sublimat von arseniger Säure. Verhält sich vor dem Löthrohr wie Würfelerz. BERZELIUS. Entwickelt, bei abgehaltener Luft erhitzt, nur in dem Falle arsenige Säure, dass es Arsenkies beigemischt enthält. G. ROSK. Tritt an Kalilauge Arsensäure ab; löst sich leicht in Salzsäure.

Skorodit.			BERZELIUS. BOUSSINGAULT. Brasilien. Popayan.	
2FeO	70	10,81		
2Fe <sup>2</sup> O <sub>3</sub>	156	22,98	34,85	34,8
3AsO <sup>5</sup>	345	50,81	50,78	49,6
12HO	108	15,90	15,55	16,9
PO <sup>5</sup>			0,67	PbO 0,4
CuO			Spur	
679			101,85	101,2

BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 41, 75) nimmt im Skorodit alles Eisen als Oxyd an; BERZELIUS einen Theil als Oxydul, nach der in obiger Berechnung benutzten Formel:  $2\text{FeO}, \text{AsO}^5 + 2(\text{Fe}^2\text{O}_3, \text{AsO}^5) + 12\text{Aq}$ .

F. *Arsensaures Eisenoxyd*. — a. *Sechzehntel*. — Man kocht b oder c mit überschüssigem Kali. — Braun, gleich Eisenoxydhydrat. Zeigt beim anfangenden Glühen ein besonders heftiges Erglimmen. Tritt an Kali keine Säure ab. Nicht in Ammoniak löslich. BERZELIUS.

			BERZELIUS.	
16Fe <sup>2</sup> O <sub>3</sub>	1248	79,04	79,6	
AsO <sup>5</sup>	115	7,38	7,0	
24HO	216	13,68	13,4	
16Fe <sup>2</sup> O <sub>3</sub> , AsO <sup>5</sup> + 24Aq 1579			100,00	100,0

b. *Halb*. — Man oxydirt halb-arsensaures Eisenoxydul durch kochende Salpetersäure und dampft ab, oder fällt durch Ammoniak. Nicht in Ammoniak löslich. BERZELIUS.

*Weißer Eisensinter*, vom Fürstenstollen bei Freiberg. — Nierenförmige und knollige, welche, fast zerreibliche, hellgelbgraue Stücke, von groberdigem Bruche, ziemlich an der Zunge hängend. FRANKENBERG. Entwickelt bei stärkerem Erhitzen viel Wasser, eine Spur Schwefelsäure haltend; wird unter Zusammenziehung braungelb, und sintert bei längerem Glühen zu einer schwarzbraunen Schlacke zusammen. KUNSTEN (*Schw.* 53, 176).

			KRSTEN.
$2\text{Fe}^2\text{O}_3$	156	41,16	40,45
$\text{AsO}_5$	115	30,34	30,25
$12\text{H}_2\text{O}$	108	28,50	28,50
<hr/>			
$2\text{Fe}^2\text{O}_3, \text{AsO}_5 + 12\text{Aq}$	379	100,00	99,20

c. *Anderthalb.* — Dreifach-salzsaures Eisenoxyd gibt mit halb-arsensaurem Natron einen weißen Niederschlag.  $2\text{Fe}^2\text{Cl}_3 + 3(2\text{NaO}, \text{AsO}_5) = 2\text{Fe}^2\text{O}_3, 3\text{AsO}_5 + 6\text{NaCl}$ . Denselben Niederschlag erzeugt nach PRAFF auch einfach-arsensaures Kali. Er wird durch Erhitzen, unter Verlust seines Wassers, roth, zeigt beim gelinden Glühen ein schwaches Erglimmen, und erscheint dann mehr gelblich. BERZELIUS.

	Trocken.		Gewässert.		BERZELIUS.	CHRENEVIL.
$2\text{Fe}^2\text{O}_3$	156	31,15	$2\text{Fe}^2\text{O}_3$	156	83,32	37,3
$3\text{AsO}_5$	345	68,85	$3\text{AsO}_5$	345		
			$12\text{HO}$	108		
				17,73	16,68	20,4
<hr/>						
$2\text{Fe}^2\text{O}_3, 3\text{AsO}_5$	501	100,00	$+ 12\text{Aq}$	609	100,00	100,0

Löst sich in Salz- und Salpeter-Säure, aus denen es sich beim Abdampfen wieder als ein weißes Pulver abscheidet. Löst sich in wässrigem Ammoniak im frischgefallten Zustande sogleich, im trocknen langsam; nach DÖBEREINER (*Schw.* 36, 371) und WITTSTEIN (*Repert.* 63, 329) mit gelber, nach BERZELIUS (*Schw.* 32, 169) mit rother Farbe. Die ammoniakalische Auflösung lässt, wofern sie zugleich Schwefelsäure hält, in einigen Tagen ein rothgelbes, in reinem Wasser lösliches Pulver fallen. Sie lässt beim Abdampfen basisch-arsensaures Eisenoxyd-Ammoniak als eine rubinrothe, durchsichtige, extractartige, rissige, nicht mehr nach Ammoniak riechende Masse. Diese entwickelt bei der trocknen Destillation viel Ammoniak mit Wasser, dann Wasser, Stickgas und sublimirte arsenige Säure, und lässt graugrünes arsensaures Eisenoxyd-Oxydul. Sie ist in ammoniakhaltigem Wasser löslich, zerfällt aber mit reinem Wasser, welches arsensaures Ammoniak nebst etwas unzersetztem basisch-arsensauren Eisenoxyd-Ammoniak löst, und halb-arsensaures Eisenoxyd ungelöst lässt. BERZELIUS. — Die ammoniakalische Lösung bleibt mit Einfach-Cyaneisenkalium klar, und gibt erst beim Zusatz einer Säure Berlinerblau. H. ROSE. — Das Salz löst sich nicht in Wasser und Essigsäure, und nach WITTSTEIN auch nicht in arsensaurem Ammoniak und andern Ammoniaksalzen.

G. *Schwefel-arsensaures Eisenoxyd.* — *Eisenpecherz*, *Pittzit* oder *brauner Eisensinter*. — Tropfsteinartig; spec. Gew. 3,3 bis 3,4; härter als Gyps; von muschligen Bruche; durchscheinend, fettglänzend, braun, von blassgelbem Pulver. — Gibt beim Erhitzen viel Wasser; entwickelt bei anfangendem Glühen viel schweflige Säure, kein Sublimat; schrumpft auf der Kohle, unter Verbreitung eines starken Arsenrauchs, zusammen. BERZELIUS. Entwickelt beim allmählichen Erhitzen zuerst reines Wasser unter gelber Färbung und Verlust der Durchsichtigkeit; dann Schwefelsäure, später mit schwefliger gemischt, unter dunkelrothbrauner Färbung; bläht sich bei anfangendem Glühen unter Schmelzung zu einer porösen dunkelbraunrothen Schlacke auf, die bei längerem Glühen schwärzlich wird. Tritt an Wasser bei wiederholtem Auskochen sämtliche Schwefelsäure, frei von Eisenoxyd und

**Arsensäure**, ab. Löst sich leicht in warmer Salzsäure, weniger in Salpetersäure. STROMAYER (*Untersuchungen der Mineralkörper* 244). Verliert bei schwachem Glühen 20, bei stärkerem 45 Procent; löst sich gleich leicht in Salz- und in Salpeter-Säure. LAUGIER (*Ann. Chim. Phys.* 30, 325).

<i>Eisenpecherz.</i>			STROMAYER. LAUGIER.	
Mn <sup>2</sup> O <sub>3</sub>			0,64	Spur
6Fe <sup>2</sup> O <sub>3</sub>	468	33,96	33,10	35
3AsO <sub>5</sub>	345	25,04	26,06	20
4SO <sub>3</sub>	160	11,61	10,04	14
45HO	405	29,39	29,26	30
	1378	100,00	99,10	99

$4(\text{Fe}^{2}\text{O}_3, \text{SO}_3) + 2\text{Fe}^{2}\text{O}_3, 3\text{AsO}_5 + 45\text{Aq} ?$  — Sollte die Schwefelsäure nebst einer gewissen Wassermenge eine zufällige Beimengung sein, so ist die Formel:  $2\text{Fe}^{2}\text{O}_3, \text{AsO}_5 + 12\text{Aq}$ .

**H. Arsensaurer Eisenoxyd-Kalk.** — *Arsenosiderit* von Romanèche. — Faserig, von 3,58 spec. Gew.; zwischen den Fingern zerreibbar; braungelb, wird an der Luft dunkler, schmilzt sehr leicht vor dem Löthrohr. Hält: KO 0,76, — CaO 8,43, — Fe<sup>2</sup>O<sub>3</sub> 41,31, — Mn<sup>2</sup>O<sub>3</sub> 1,39, — AsO<sub>5</sub> 34,25, — SiO<sub>2</sub> 4,04, — HO 8,75 (Verlust 1,10). DUFRENÓY (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 382; auch *J. pr. Chem.* 28, 315). — Die Analyse gestattet keine genügende Formel.

**I. Dreifachschwefelarsen-Einfachschwefeleisen.** — Die Lösung des halbsauren Dreifachschwefelarsennatriums gibt mit neutralen Eisenoxydsalzen einen im frischen Zustande schwarzbraunen, im überschüssigen Natriumsalze mit braungelber Farbe löslichen Niederschlag. Dieser verändert sich beim Trocknen in ein graubraunes Gemenge von Eisenoxyd und K, und liefert dann bei der Destillation schweflige Säure und Schwefelarsen, während arsenfreies Schwefeleisen bleibt. BERZELIUS.

**K. Dreifachschwefelarsen-Anderthalbschwefeleisen.** — Ein Eisenoxydsalz gibt mit demselben Dreifachschwefelarsennatrium, während die Flüssigkeit grünlich bleibt, einen olivengrünen, im Ueberschusse des Fällungsmittels mit schwarzer Farbe löslichen Niederschlag. Nach dem Trocknen schmilzt er leicht und gesteht zu einer gelblichen, durchscheinenden Masse, welche, wie vor der Schmelzung, ein grüngelbes Pulver liefert. In der Rothglühhitze bleibt arsenfreies Schwefeleisen. BERZELIUS.

**L. Fünffachschwefelarsen-Einfachschwefeleisen.** — dunkelbrauner, bald völlig schwarz werdender Niederschlag, der beim Versetzen eines Eisenoxydsalzes sowohl mit dem in Wasser gelösten halbsauren, als mit dem drittelsauren Fünffachschwefelarsennatrium entsteht. Er löst sich in der überschüssigen Natriumverbindung mit schwarzbrauner Farbe. Er zersetzt sich beim Trocknen an der Luft in ein gelbbraunes Gemenge von Eisenoxydhydrat und von M. BERZELIUS.

**M. Fünffachschwefelarsen-Anderthalbschwefeleisen.** — Sowohl das drittel- als das halb-saure Fünffachschwefelarsennatrium fällt die Eisenoxydsalze schmutzig grüngrau, ersteres

langsamer, und ein Ueberschuss beider Natriumsalze löst dem Niederschlag mit schwarzbrauner Farbe auf. Der beim Trocknen sich nicht zersetzende Niederschlag schmilzt sehr leicht, entwickelt bei mäfsiger Hitze Schwefel und verwandelt sich in eine, ebenfalls leichtflüssige, Dreifachschwefelarsen haltende Verbindung. BERZELIUS.

**N. Einfacharseneisen — Zweifachschwefeleisen.** — *Arsenikkies*, *Misspickel* oder *Giftkies*. — Xsystem 2 u. 2gliedrig. Fig. 61 (Grundform), 44, 54 u. n. Gestalten.  $u':u = 111^\circ 16'$ ;  $l:u = 115^\circ 32'$ ;  $l$  oben :  $l$  unten  $= 99^\circ 36'$ . Spaltbar nach  $u$  und  $p$ . HAUY. Spec. Gew. 6,18. Etwas weicher als Feldspath; gibt am Stahl einige Funken, mit Arsengeruch. Zinnweifs, von schwarzgrauem Pulver. — Gibt beim Erhitzen im Kolben zuerst ein rothes Sublimat von Schwefelarsen, dann ein schwarzes, dann ein metallglänzendes von Arsen, und lässt Schwefeleisen. Entwickelt vor dem Löthrohr auf der Kohle starken Arsenrauch und schmilzt zu einer Kugel, die sich wie Magnetkies verhält. BERZELIUS. Löst sich in starker Salpeter- oder Salpetersalz-Säure unter Abscheidung von Schwefel und arseniger Säure.

161 Th. (1 At.) Arsenikkies, mit wenig Borax im Kohlentiegel dem Gebläsefeuer ausgesetzt, verlieren 72,45 Th., nämlich 1 At. Schwefel und  $\frac{1}{2}$  At. Arsen ( $16 + 56,25 = 72,25$ ). Der krystallische, spröde, sehr magnetische, blass graugelbe Rückstand besteht aus  $FeS$  und  $Fe^4As$ ; letzteres bleibt zurück, wenn man die Masse so lange mit concentrirter Salzsäure kocht, als sich Hydrothion entwickelt, in schwarzgrauem Metallschuppen (59 Proc. Eisen auf 41 Arsen haltend); diese treten an die Salzsäure bei längerem Kochen unter Wasserstoffgasentwicklung noch die Hälfte des Eisens ab, so dass, nicht weiter durch Salzsäure angreifbares,  $Fe^2As$  bleibt (41,9 Proc. Eisen auf 58,1 Arsen). 4 At. Arsenikkies halten 8 Fe, 4 As, 8 S; es entweichen 2  $AsS^2$  und 1 As, und es bleiben 4  $FeS$  nebst  $Fe^4As$ . — Beim Weissglühen des Arsenikkieses mit der 6fachen Menge Blei im Kohlentiegel erhält man eisenfreies Blei, durch wenig Arsen und Schwefel etwas spröde, und eine dichte, körnige, gelbgraue, sehr magnetische Masse, welche 67 Proc. Eisen, 25 Arsen und 8 Schwefel hält, und bei langem Kochen mit Salzsäure  $Fe^4As$  als schwarzes Pulver lässt. BERTRAND (Ann. Chim. Phys. 69, 113; auch J. pr. Chem. 10, 13).

	Arsenikkies.		CHEVREUL.		STROMEYER.	SCHERRER.	WÖHLER
	At.		Kryst.	Kryst.	Freiberg.	Skutterud.	
Fe	2	54	33,54	34,94	36,04	26,63	30,91
Co						8,57	4,75
As	1	75	46,58	43,42	42,68	46,74	47,45
S	2	32	19,88	20,18	21,08	17,66	17,78
FeAs, FeS <sup>2</sup>	161	100,00	98,49	100,00	99,59	100,89	

## Eisen und Antimon.

**A. Antimon-Eisen.** — *Regulus Antimonii martialis*. — 1. Die beiden Metalle schmelzen beim Erhitzen ohne Feuerentwicklung zusammen. GÜHLEN. — 2. 177 Th. (1 At.) graues Schwefelantimon, mit mehr als 81 Th. (3 At.) Eisen zusammengeschmolzen, liefern, ausser Schwefeleisen, Antimoneisen. — Hartes, sprödes, nur wenig magnetisches Gemisch, dessen spec. Gewicht unter dem sich durch Rechnung ergebenden Mittel liegt. Das Gemisch von 1 Th. Eisen und 2 Antimon spritzt beim Feilen Funken.

**B. Antimonsaures Eisenoxydul.** — Durch doppelte Affinität; weißes Pulver, wird durch Trocknen gelbgrau, durch Glühen, unter Entwicklung von Wasser, roth; wenig in Wasser löslich. Aehnlich verhält sich das antimonigsaure. **BERZELIUS.**

**C. Antimonsaures Eisenoxyd.** — Hellgelb. **BERZELIUS.**

**D. Dreifach-Schwefelantimon Eisen.** — Einfachschwefel Eisen lässt sich mit Dreifachschwefelantimon nach jedem Verhältnisse zusammenschmelzen. **BERTHIER.**

Die folgenden 3 Erze werden vor der Hand unter den Namen *Berthierit* oder *Haidingerit* zusammen begriffen; falls sich aber ihre Verschiedenheit bestimmter erweisen sollte, dürften diese 3 Namen zweien dieser Erze, und ein dritter dem dritten zu ertheilen sein.

a.  $3\text{FeS}, 2\text{SbS}^3$ . — Undeutliche Säulen, in der Form von denen des Grauspiefsglanzerzes abweichend. **BERTHIER.**

			BERTHIER. Chazelles.
Zn			0,8
3 Fe	81	16,77	16,0
2 Sb	258	53,42	52,0
9 S	144	29,81	30,3
<hr/>			
	483	100,00	98,6

b.  $\text{FeS}, \text{SbS}^3$ . — Krystallisch oder fein- und parallel-faserig, stahlgrau, etwas bronzefarben. **BERTHIER.** Nadelförmig, strahlig oder derb, von 4,079 spec. Gew., dem Grauspiefsglanzerz ähnlich. **BAZTHAUP.** Verknüpfert schwach beim Erhitzen im verschlossenen Glasrohr, und gibt ein geringes Sublimat von Schwefel; gibt, an der Luft geröstet, schweflige Säure und Antimonrauch, und lässt eine poröse, nicht schmelzbare Masse; schmilzt auf der Kohle sehr leicht, beschlägt sie mit Antimonoxyd (und oft mit etwas Zinkoxyd, durch die grüne Färbung bei starkem Glühen des Beschlages mit salpetersaurem Kobaltoxyd erkennbar), und lässt einen unschmelzbaren, magnetischen Rückstand, welcher mit Flüssigkeiten die Reactionen des Eisens zeigt. **PLATTNER** (*J. pr. Chem.* 4, 279). Entwickelt schon mit kalter Salzsäure Hydrothion, und löst sich, bis auf beigemengten Quarz und Schwefelkies, völlig, ohne Ausscheidung von Schwefel. **BERTHIER** (*Ann. Chim. Phys.* 35, 351; auch *Pogg.* 11, 478).

		RAMMELSBERG. Bräunsdorf.		Oder:	BERTHIER. Anglar.	
Mn	At.	0,46 bis 2,54		FeS 48	19,54	19,4
Zn		Spur 0,74		SbS <sup>3</sup> 177	80,46	80,6
Fe	1 27	12,37	11,97			
Sb	1 129	58,64	54,34			
S	4 64	29,09	30,57			

220 100,00 97,84 100,74 220 100,00 100,0

c.  $3\text{FeS}, 4\text{SbS}^3$ . — Faserig, von körnigem Querbruch, fast matt, graublau. **BERTHIER** (*Pogg.* 39, 456).

			BERTHIER. Matauret.
3 FeS	129	15,41	15,7
4 SbS <sup>3</sup>	708	84,59	84,3
<hr/>			
	837	100,00	100,0

**E. Fünffach-Schwefelantimon Eisen.** — Eisenvitriol gibt mit überschüssigem Schwefelantimonnatrium (*Schlippe's Salz*)

einen schwarzen, leicht zersetzbaren Niederschlag, der auf dem Filter bald grau und bei längerem Aufbewahren rostgelb wird. — Eisenoxydsalze geben unter denselben Umständen ebenfalls einen schwarzen Niederschlag, vielleicht  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SbS}_5$ ; walten sie aber vor, so ist der eisenfreie grüngelbbraune Niederschlag ein Gemenge von Fünffachschwefelantimon und Schwefel, im Ganzen 50 Proc. Schwefel haltend, und das Filtrat hält Eisenoxydsalz.  $3\text{NaS}, \text{SbS}_5 + 3(\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3) = 3(\text{NaO}, \text{SO}_3) + 6(\text{FeO}, \text{SO}_3) + \text{SbS}_5 + 3\text{S}$ . RAMMELSBERG (Pogg. 52, 284).

**F. Antimon-Eisen-Kalium.** — Man behandelt 1 Th. Eisendrehspäne mit 1 Antimonpulver und 1 Weinstein im verschlossenen Tiegel im starken Windofenfeuer. — Spröde, kaliumreiche Legirung. SERULLAS.

#### Eisen und Tellur.

**A. Tellur-Eisen.** — Die durch Reduction des tellurigen Eisenoxyduls mit Wasserstoffgas erhaltene Verbindung löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Hydrotellurgas. Hält das tellurige Eisenoxydul überschüssige Säure, so scheidet sich zugleich Tellur ab. BERZELIUS.

**B. Tellurigsaurer Eisenoxydul.** — Durch doppelte Affinität. Gelbgraue Flocken. BERZELIUS.

**C. Tellurigsaurer Eisenoxyd.** — Schön gelbe Flocken. BERZELIUS.

**D. Tellursaurer Eisenoxydul.** — Weißer Niederschlag, welcher an der Luft schnell grüngrau, später rostfarben wird. BERZELIUS.

**E. Tellursaurer Eisenoxyd.** — Blassgelbe Flocken, im überschüssigen Eisenoxydsalz löslich. BERZELIUS.

**F. Zweifachschwefeltellur-Einfachschwefeleisen.** — Schwarzer Niederschlag.

**G. Zweifachschwefeltellur-Anderthalbschwefeleisen.** — Dunkelbraune Flocken, zu einer leicht schmelzbaren Masse zusammenbackend, welche beim Glühen in einer Retorte viel Schwefel entwickelt, und einen grauen, metallglänzenden Rückstand lässt. BERZELIUS.

#### Eisen und Wismuth.

**A. Wismuth-Eisen.** — Sprödes Gemisch, welches selbst wenn das Eisen nur  $\frac{1}{4}$  ausmacht, vom Magnete gezogen wird, HENKEL, und eine verringerte Dichtigkeit hat, GELLERT. — MARX (Schw. 58, 471) gelang die Vereinigung der beiden Metalle nicht.

**B. Wismuth-Eisen-Kalium.** — Wie Antimoneisenkalium.

#### Eisen und Zink.

**A. Eisen-Zink.** — Die Verbindung erfolgt schwierig. — 1. Beim Glühen von Zink- und Eisen-Spänen verdampft



nach GEHLEN ein Theil des Zinks, während der andere Theil in die Eisenspäne dringt, und diese dicker und sehr spröde macht. — 2. Eisenfeile, mit Zinkoxyd ohne Kohle unter einer Decke von Glaspulver geglüht, nimmt ziemlich viel Zink auf. HOLLENDER. — 3. Ein schmied- oder guss-eiserner Kessel, in welchem man Zink anhaltend schmelzt, wird durch Bildung von Eisenzink zerfressen. HOLLUNDER (*Schw.* 33, 41 u. 166); BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 44, 119); ELSNER (*J. pr. Chem.* 19, 308). — 4. Beim Verzinken des Eisenblechs in schmelzendem Zink unter öfterem Zusatz von Salmiak setzt sich Eisenzink unter das geschmolzene Zink als eine teigige Masse, welche von Zeit zu Zeit herausgenommen wird. BERTHIER (*Pogg.* 52, 840).

Das nach (3) in Gusseisen gebildete Zinkeisen  $\alpha$  ist weißer als Zink, und um so spröder und oxydirbarer, je mehr Eisen es enthält. Bei heftiger Hitze entwickelt es alles Zink. HOLLUNDER. — Es besteht aus, vom Kessel ablösbaren, warzenförmigen Schichten, von krystallischem glänzenden Bruche, sehr hart und spröde, und strengflüssiger als Zink; es entwickelt bei der Destillation sein Zink, und löst sich in Salpetersäure bis auf den Graphit des Gusseisens. BERTHIER. Es hat 6,7 spec. Gew., und ist von feinkörnigem Bruche und zinnweiß. ELSNER. Das Gemisch (4) hat das Ansehen des Zinks, und ist nicht magnetisch, ist aber härter und sehr krystallisch. BERTHIER. — Das in einem schmiedeisernen Kessel beim Verzinken der Eisenplatten gebildete Zinkeisen (3,  $\beta$ ) ist so spröde, dass es sich mit den Fingern in krystallische Körner zerreiben lässt, von der Farbe des Zinks, selbst in kalter Essigsäure sehr leicht löslich. BERTHIER.

	BERTHIER. (3, $\alpha$ )	ELSNER. (3, $\alpha$ )	BERTHIER. (4)	(3, $\beta$ )
Zn	94,76	98,01	95,8	90,1
Fe	5,00	6,24	4,8	9,5
Graphit	0,24	0,75	Pb 0,4 Cu Spur	0,4
	100,00	100,00	100,0	100,0

**B. Eisenoxyd-Zinkoxyd.** — *Franklinit.* — ( $\text{ZnO}$ ;  $\text{FeO}$ ), ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )? — Mit Spinell u. s. w. isomorph. *Fig. 3 u. 4. Spec. Gew.* 5,09; ritzt Apatit; undurchsichtig, eisenschwarz, von rothbraunem Pulver; magnetisch, besonders nach dem Glühen. — Leuchtet zwischen der Platinsange in der äußern Löthrohrflamme mit weißem Glanze, unter Funksprühen und Bildung von, unter der Linse erkennbaren, Bläschen auf der Oberfläche; wird auf der Kohle bei anhaltendem Blasen, unter Zinkbeschlag, zur schwarzen Schlacke reducirt; zeigt mit kohlen-saurem Natron auf Platin Manganreaction; löst sich in Borax zu einem rothen, nach dem Erkalten braunen Glase; löst sich schwieriger, unter schwachem Aufschwellen, in Phosphorsalz zu einem gelbgrauen, leicht milchig werdenden Glase. Löst sich schwierig in Schwefel- oder Salpeter-Säure, völlig in erwärmter Salzsäure unter starker Chlorentwicklung. Anich (*Pogg.* 23, 842). Die salzsaure Lösung hält Eisenoxyd, nur eine Spur Eisenoxydul. Diese Chlorentwicklung ist auffallend, und passt, wie KOBELL bemerkt, nicht zu der von Anich gegebenen Analyse und Formel; aber die von KOBELL (*Schw.* 64, 430) zur Hebung dieses Zweifels gegebene Berechnung (s. die folgende Tafel) ist ungenügend,

denn die angenommenen 18,82 Proc. Manganoxyd können nur 1,382 Proc. Sauerstoff abtreten; die angenommenen 18,37 Proc. Eisenoxydul brauchen aber 2,099 Proc. Sauerstoff; es ist also nicht einmal genug Sauerstoff gegeben, um alles Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, geschweige denn, um noch Chlor aus der Salzsäure zu entwickeln. — Sollte demnach dem Franklinit eine andere Formel zukommen, etwa  $(\text{ZnO}; \text{FeO}), 2(\text{Mn}^2\text{O}_3; \text{Fe}^2\text{O}_3)$ ?

Franklinit.	ABICH.	BERTHIER.	KOBELL. Berechnung.
ZnO	10,81	17	7,09
MnO			6,22
FeO	21,84		18,37
Mn <sup>2</sup> O <sub>3</sub>	18,17	16	13,89
Fe <sup>2</sup> O <sub>3</sub>	47,52	66	54,57
Al <sup>2</sup> O <sub>3</sub>	0,78		
SiO <sub>2</sub>	0,40		
MgO, CdO	Spur		
	98,97	99	100,00

C. *Kohlenstoff-Eisen-Zinn*. — Man fügt zu schmelzendem Stahl das Zinn in kleinen Antheilen, weil grössere heftige Verpuffung veranlassen. Der Stahl wird durch mehr als  $\frac{1}{10}$  Zinn spröde; beim Schmieden des Stahls verbrennt ein Theil des Zinns. BRÉANT.

D. *Schwefelsaures Eisenoxydul-Zinkoxyd*. — Ein Gemisch von Eisenvitriol und Zinkvitriol nimmt die Krystallform des ersteren an, wenn dessen Menge wenigstens 15 Procent beträgt; bei weniger Eisenvitriol hat das Gemisch die Form des Zinkvitriols. BEUDANT.

E. *Schwefelsaures Eisenoxydul-Zinkoxyd-Ammoniak*. — Die gemischten Lösungen des schwefelsauren Eisenoxydulammoniaks und des schwefelsauren Zinkoxydammoniaks liefern blassgrüne Krystalle von der Form des schwefelsauren Bittererdeammoniaks, die sich an der Luft gelblich färben. BETTÉ (Ann. Pharm. 14, 286).

			BETTÉ.
2NH <sub>3</sub>	34	8,60	8,12
ZnO	40,3	10,17	9,10
FeO	35	8,88	10,35
4SO <sub>3</sub>	160	40,49	40,03
14HO	126	31,88	32,40
	305,3	100,00	100,00

## Eisen und Zinn.

A. *Zinn-Eisen*. — Beim Zusammenglühen dieser 2 Metalle bildet sich a. ein Gemisch aus 22 Th. Zinn und 1 Eisen, welches etwas härter, als Zinn, und magnetisch ist, und darunter — b. eine Verbindung von 2 Th. Eisen mit 1 Zinn, welche weiß, sehr hart, wenig streckbar und strengflüssig ist. BERGMAN. — *Verzinnetes Eisenblech*. — Bei täglicher Destillation des Spiegelbelegs in einer gusseisernen Retorte, um das Quecksilber wieder zu gewinnen, bildet sich Zinneisen, welches 1 bis 2 Proc. des erhaltenen Zinns beträgt, und

beim Ausgießen desselben theils in Rinden aufschwimmt, theils sich als eine teigige nadelförmige Masse zu Boden setzt. Es lässt sich vom anhängenden freien Zinn sowohl durch Kochen mit Salzsäure, welche letzteres löst, als durch Behandeln mit Salpetersäure, welche es oxydirt, befreien, während die Legirung nicht angegriffen wird. So gereinigt erscheint es in glänzenden quadratischen Nadeln, von 9,733 spec. Gew., spröde, bei anfangender Weissglühhitze schmelzend. Sie verbrennt, als Pulver in die Kerzenflamme geworfen, mit Funksprühen und weißem Rauch. Sie rostet nicht an der Luft, mit Wasser befeuchtet. Sie wird durch Salpetersäure bei keiner Temperatur und Concentration zersetzt; sie löst sich langsam in kochender Salzsäure, aber rasch und völlig, unter heftiger Einwirkung, in Salpetersalzsäure. *LASSAIGNE (J. Chim. med. 6, 609).*

			LASSAIGNE,
3 Fe	81	57,86	57,9
Sn	59	42,14	42,1
<hr/>			
Fe <sup>3</sup> Sn	140	100,00	100,0

**B. Kohlenstoff-Zinn-Eisen.** — Zinn verschlechtert den Stahl. *FARADAY u. STODART.*

#### Eisen und Blei.

**Blei-Eisen.** — Beide Metalle vereinigen sich durch Zusammenschmelzen schwierig zu 2 über einander gelagerten Legirungen, von denen die unterste nur sehr wenig Eisen, die oberste nur sehr wenig Blei enthält. *MORVEAU.* — Durch Reduction einer Blei- und Eisen-haltenden Schlacke im Kohlentiegel erhielt *BIEWEND (J. pr. Chem. 28, 259)* eine gut geflossene, harte, fast ganz spröde, hellstahlgraue, glänzende, magnetische Legirung von feinkörnig-blättrigem Bruche, 96,76 Proc. Eisen auf 3,24 Blei haltend.

#### Fernere Verbindungen des Eisens.

Mit Kobalt, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium und Osmium.

## DREI UND DREISSIGSTES CAPITEL.

## K O B A L T.

- G. BRANDT. *Act. Upsal.* 1735, 33.  
 TASSAERT. *Scher. J.* 8, 555 u. 562.  
 BUCHOLZ. *Scher. J.* 10, 10.  
 THÉNARD. *Scher. J.* 10, 422.  
 PROUST. *Journ. Phys.* 63, 491; auch *N. Gehl.* 3, 410.  
 LAUGIER. *Ann. Chim. Phys.* 9, 267; auch *N. Tr.* 3, 2, 93.  
 BERZELIUS. *Pogg.* 1, 26 u. 198; 7, 27, 146, 276 u. 287.  
 WINKELBLECH. *Ann. Pharm.* 13, 148 u. 253; auch *J. pr. Chem.* 6, 62.

**Kobold, Cobalt.**

**Geschichte.** Manche antike blaue Glasflüsse (die meisten sind durch Kupferoxyd gefärbt) enthalten Kobaltoxyd. vgl. FOURIER (*Ann. Chim. Phys.* 79, 378); auch in einer altgriechischen Farbe fand sich Kobalt, LANDERER (*Repert.* 78, 381). Vom 10. Jahrhundert an bediente man sich der Kobalterze zur Bereitung der Smalte. BRANDT stellte zuerst 1733 aus den Erzen das Metall, jedoch noch im unreinen Zustande, dar.

**Vorkommen.** Nicht sehr häufig; im Meteoreisen; als schwefelsaures Kobaltoxydul; als arsensaures Kobaltoxydul (Kobaltblüthe); als Manganhypoxyd-Kobaltoxydul (schwarzer Erdkobold); als Schwefelkobalt (Kobaltkies); als Arsenkobalt (Speiskobold); als Schwefelarsen kobalt (Kobaltglanz). — Außerdem unwesentlich in sehr kleiner Menge in andern Mineralien, z. B. im Selenblei, im Cerit, BERZELIUS (*Jahresher.* 13, 214), und in den sibirischen Steinkohlen, KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 39, 45).

**Darstellung.** Vorzüglich aus dem Speiskobalt und Kobaltglanz und dem durch Rösten dieser Erze erhaltenen unreinen arsensauren Kobaltoxydul, welches ausserdem Wismuth, Zinn, Kupfer, Mangan, Nickel und Eisen im oxydirten Zustande zu enthalten pflegt, und welches, im Großen bereitet, mit der doppelten Menge Quarzsand gemengt und in Fässer geschlagen, als *Zaffra*, *Zaffer* oder *Safflor* in den Handel kommt. Der Kobaltglanz und Speiskobold wird gewöhnlich in Salpetersäure gelöst, oder in verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure, welchen etwas Salpetersäure zugefügt ist; das gut geröstete Erz, welches jedoch schwieriger löslich ist, als das ungeröstete, und der Erdkobold bedürfen nicht des Zusatzes von Salpetersäure.

1. Man löst das geröstete Kobalterz in Salpetersäure; dampft die filtrirte Auflösung fast bis zur Trockne ab, wo sich viel arsenige Säure abscheidet; leitet durch die wieder mit Wasser stark verdünnte und von der arsenigen Säure getrennte Flüssigkeit Hydrothiongas, so lange Arsen, Kupfer und Wismuth (nebst Zinn) als Schwefelmetalle niederfallen;

filtrirt und erhitzt bis zur Austreibung des überschüssigen Hydrothions und bis zur Verwandlung des Eisenoxyduls in Oxyd; und fällt dann in der Hitze durch etwas überschüssiges kohlensaures Natron kohlensaures Nickel- und Kobaltoxydul und Eisenoxyd. Man digerirt den wohl ausgewaschenen Niederschlag mit überschüssiger wässriger Kleesäure; trennt durch Filtration und Auswaschen das lösliche kleesaure Eisenoxyd vom, auch in überschüssiger Kleesäure unlöslichen, kleesauren Nickel- und Kobaltoxydul; zerreibt letztere Salze mit verdünntem (concentrirtem, STROMEYER) Ammoniak, und löst sie in einem Ueberschusse des letzteren durch Schütteln und gelindes Erwärmen in einem verschlossenen Gefäße auf. Die filtrirte Auflösung lässt, mehrere Tage der Luft ausgesetzt, das Nickeloxyd in Verbindung mit Kleesäure und etwas Ammoniak fallen (welches sich von der kleinen Menge mitniedergefallenen Kobaltsalzes durch Auswaschen mit heissem Wasser, dann durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak, Aussetzen an die Luft, und Trennen der kobalthaltenden Lösung von dem sich immer reiner bildenden Nickelniederschlage abscheiden lässt), während reines kleesaures Kobaltoxydul gelöst bleibt. Der durch Abdampfen der Lösung erhaltene Rückstand gibt, an der Luft geglüht, Oxyd, bei abgehaltener Luft geglüht, Metall. LAUGIER. — Man kann auch die durch Hydrothion gefällte Flüssigkeit, nach hinlänglichem Kochen, nach STROMEYER's Verfahren mit viel kaltem Wasser verdünnen, und unter fleissigem Umrühren so lange allmählig mit kohlensaurem Natron versetzen, bis statt eines rostbraunen, ein bleibender rother Niederschlag entstehen will; bei richtig getroffenem Verhältnisse fällt alles Eisenoxyd nieder, und alles Nickel- und Kobaltoxydul bleibt gelöst, welches dann durch Kochen mit überschüssigem kohlensauren Natron gefällt, und nach LAUGIER's Weise mit Kleesäure behandelt wird.

2. Man löst ungeröstetes Kobalterz in Salpetersäure, dampft die Lösung zur Trockne ab, löst in Wasser, fügt zum verdünnten Filtrat unter fleissigem Umrühren so lange kohlensaures Kali, bis eben auch das Kobalt niedergefallen will (durch die rothe Farbe des Niederschlags erkennbar), filtrirt vom arsensauren Eisenoxyd ab, und setzt zur Flüssigkeit eine heiss gesättigte Lösung von Sauerkleesalz. Dieses fällt in einigen Stunden alles Kobaltoxydul als kleesaures Salz, während alles Eisen, Arsen und das meiste Nickel gelöst bleiben. Sollte der Niederschlag arsensaures Kobaltoxydul beigemengt enthalten, so lässt sich dieses durch verdünnte Salpetersäure ausziehen, in welcher sich das kleesaure Kobaltoxydul nicht löst. Dieses lässt sich nach LAUGIER's Weise (1) vom Nickel trennen; da aber letzteres nur wenig beträgt, so kann man auch den Niederschlag mit wenig heissem Ammoniak ausziehen, welches vorzugsweise das kleesaure Nickeloxydul mit blauer Farbe auflöst. QUESNEVILLE (*J. Pharm.* 15, 291 u. 411). Man koche das mit Sauerkleesalzlösung versetzte Filtrat, damit sich das kleesaure Kobaltoxydul schneller absetze; demselben ist etwas kleesaures Kupferoxyd beigemischt, nach dem Glühen und Auflösen in Salzsäure durch Hydrothion zu entfernen. HESS (*Pogg.* 26, 542).

3. Man sättigt die filtrirte salpetersaure Lösung des gerösteten Erzes nach hinreichender Verdünnung mit Hydrothion, filtrirt, kocht, fällt durch kohlenaures Kali, digerirt den gewaschenen Niederschlag mit Ammoniak, filtrirt vom Eisenoxyd ab, verdünnt mit Wasser, fügt etwas Salmiak, dann Kali hinzu, und kocht, bis eine abfiltrirte Probe durch Kali nicht mehr gefällt wird. Hierauf wird die rothe Kobaltlösung abfiltrirt, welche beim Abdampfen das Kobaltoxyd absetzt. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 226).

4. Zur Vermeidung des langwierigen Hindurchleitens von Hydrothion kann man die Arsensäure fällen, indem man der verdünnten Lösung zuvor ein Eisenoxysalz zufügt, und dann unter fleissigem Umrühren und in kleinen Antheilen kohlenaures Kali, so lange als der Niederschlag noch weiss oder bräunlich gefärbt (arsensaures Eisenoxyd) ist, bis eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit schon mit kleinen Mengen von Pottasche einen röthlichen Niederschlag gibt. Bei hinreichender Menge von Eisenoxyd und richtig getroffenem Verhältniss des kohlenauren Kali's ist alle Arsensäure und alles Eisenoxyd gefällt. Entfernt man hierauf das Kupfer und Wismuth durch Hydrothion, so bleibt blofs noch das Nickel vom Kobalt zu scheiden übrig. BERTHIER.

5. Man röstet sorgfältig feingemahlenes Kobalterz, und trägt hiervon 1 Th. nach und nach in kleinen Mengen in 3 Th. zweifach-schwefelsaures Kali, welches in einem irdenen oder gusseisernen Tiegel zum Schmelzen erhitzt ist, erhitzt dann die teigartig gewordene Masse stärker, bis sie in ruhigen Fluss kommt und keine weisse Nebel von Schwefelsäure mehr ausstößt, da ihr Ueberschuss entfernt werden muss. Man schöpft die noch flüssige Masse mit einem eisernen Löffel aus dem Tiegel, zerstößt sie nach dem Erkalten, löst sie in kochendem Wasser, filtrirt vom arsensauren Eisenoxyd und Kobaltoxydul ab, welche in einer neutralen Flüssigkeit nicht löslich sind, fällt aus dem Filtrat durch Hydrothion das etwa darin vorhandene Antimon, Wismuth und Kupfer, filtrirt und fällt durch kohlenaures Kali reines kohlenaures Kobaltoxydul. Damit kein arsensaures Kobaltoxydul entstehe, kann man dem gerösteten Kobalterz vor dem Schmelzen mit schwefelsaurem Kali etwas Eisenvitriol zusetzen, dessen Oxydul dann statt des Kobaltoxyduls die Arsensäure bindet. Nickel geht nicht in die Lösung über, weil das schwefelsaure Nickeloxydul [aber nicht das schwefelsaure Nickeloxydulkali, falls nicht stark geglüht wird] in der Glühhitze zersetzt wird; höchstens bleibt eine Spur Eisen in der Lösung. LIEBIG (*Pogg.* 18, 164).

6. Man schmelzt 1 Th. gepulverten Speiskobalt oder Kobaltglanz mit 3 Th. kohlenaurem Kali und 3 Schwefel im bedeckten irdenen Tiegel bei so gelinder Hitze, dass das Schwefelkobalt nicht schmilzt, sondern als Krystallpulver bleibt, weil es sonst schwerer auszusüßen ist, befreit es durch wiederholtes Ausziehen mit Wasser und Decanthiren vom Schwefel-Arsenkalium, behandelt es noch einmal mit

kohlensanrem Kali und Schwefel, dann mit Wasser, um das übrige Arsen zu entziehen, löst es in Salpetersäure, oder in mit Salpetersäure versetzter verdünnter Schwefelsäure, und fällt die Lösung durch kohlensaures Natron. WÖHLER (*Pogg.* 6, 397). — Auch lässt sich nach HANNSTÄDT (*Schw.* 31, 105) das meiste Arsen entziehen durch Verpuffen des Kobaltglanzes mit 8 Th. Salpeter und Ausziehen mit heißem Wasser. Er löst den Rest in erhitzter Salpetersäure, wobei etwas Eisenoxyd zurückbleibt, fällt das Kupfer durch Eisen, übersättigt dann mit kohlensaurem Ammoniak, filtrirt vom Eisenniederschlag ab, dampft ab, wobei noch viel Eisen niederschlägt, filtrirt und dampft dann vollends ab und glüht.

7. Um das Kobalt aus dem schwarzen Erdkobold zu gewinnen, löst man ihn in Salzsäure, fällt durch Hydrothion das Arsen, Antimon, Blei und Kupfer, kocht das Filtrat unter Zusatz von Salpetersäure, zur höheren Oxydation des Eisens, fällt dasselbe durch Kochen mit essigsäurem Natron, und fällt aus dem Filtrat das Kobalt durch Hydrothiongas, während das essigsäure Manganoxydul unzersetzt bleibt. Der Niederschlag ist völlig frei von Nickel, hält aber eine Spur Zink. — Auch kann man die durch Hydrothion von Arsen und Kupfer befreite Flüssigkeit durch Schwefelkalium oder Schwefelbaryum fällen, und den gewaschenen Niederschlag mit kalter verdünnter Salzsäure behandeln, welche das Schwefel-Mangan, -Zink und -Eisen löst, und fast alles Schwefelkobalt zurücklässt. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 16, 133).

*Besondere Scheidungsarten von einzelnen Metallen:*

a. Vom Nickel. — 1. Mit Kleesäure und Ammoniak nach LAUGIER's Weise 1 (*III*, 298). — 2. Man übersättigt die Lösung der beiden Oxyde in überschüssiger Säure mit Ammoniak, verdünnt stark, und fügt Kali hinzu, wodurch bloß das Nickeloxydul gefällt wird; beim Abdampfen des Filtrats scheidet sich das Kobalt als Oxyd ab. PHILLIPS. — Ist das Wasser nicht durch Auskochen von Luft befreit, und befindet sich das Gemisch mit Kali nicht in verschlossenen Gefäßen, so fällt mit dem Nickeloxydul auch Kobaltoxyd nieder. BRZELIUS. — 3. Man versetzt die salpeter- oder salz-saure Lösung der beiden Oxyde mit soviel Metaphosphorsäure, als zu deren Sättigung nöthig ist, fügt Ammoniak hinzu, bis zur Wiederauflösung des zuerst erzeugten Niederschlages, und bietet das Gemisch längere Zeit der Luft dar. Alles Nickelsalz scheidet sich ab, alles Kobaltsalz bleibt gelöst; beide werden durch Kochen mit kohlensaurem Natron in kohlensaure Salze verwandelt. PERROZ (*Ann. Chim. Phys.* 56, 333; auch *Pogg.* 33, 346). — 4. Da Cyannickelkalium durch Säuren zersetzbar ist, Cyankobaltkalium nicht, so fügt man zu der, freie Säure haltenden Lösung der beiden Metalle so lange Cyankalium, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat, erhitzt gelinde, um die Bildung des Anderthalb-Cyankobaltkaliums zu bewirken, fügt nach dem Erkalten verdünnte Schwefelsäure hinzu und filtrirt; das Filtrat hält reines Kobalt als Cyankobaltkalium, und wird mit Salpeter abgedampft und geglüht, dann mit Wasser ausgezogen, welches das Kobalt als Oxyd zurücklässt; auf dem Filter bleibt Anderthalb-Cyan-Kobalt-Nickel; dieses lässt sich durch ätzendes oder kohlensaures Kali in sich lösendes Cyankobaltkalium und in zurückbleibendes gewässertes oder kohlensaures Nickeloxydul zersetzen. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 41, 291). — 5. Man bindet beide Oxydulo an Schwefelsäure und Kali und lässt krystallisiren. Das schwieriger lösliche schwefelsäure Nickeloxydulkali schießt zuerst an, das schwefelsäure Kobaltoxydulkali bleibt in der Mutterlauge. PAOUSS. Doch ist sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren nöthig, um alles Nickelsalz vom Kobaltsalz zu befreien (bis die Mutterlauge des Nickelsalzes rein grün erscheint), und alle Kobaltlösung von noch beigemischem Nickelsalz.

b. Vom Mangan. — 1. Die saure Lösung, mit Ammoniak übersättigt, setzt das meiste Mangan als schwarzes Oxyd ab, doch nicht alles. — 2. Man fällt beide Oxydule aus der sauren Lösung durch Kochen mit kohlensaurem Natron, und erwärmt sie nach dem Auswaschen mit wässrigem Kali und Blausäure. Ein Theil des Mangans bleibt ungelöst; die Lösung hält alles Kobalt als Cyankobaltkalium, nebst Cyanmanganallium. Letzteres wird durch wiederholtes Abdampfen der Lösung zur Trockne und Wiederauflösen in Wasser unter Abscheidung von Manganoxyd zerstört, ersteres bleibt unverändert und wird abfiltrirt. Gm. — 3. Man verfährt, wie bei der Scheidung vom Nickel (4); bei der Uebersättigung mit Cyankalium bleibt das meiste Cyanmangan ungelöst; das Filtrat wird, wie oben, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. LIEBIG. — 4. Man versetzt die saure Lösung der beiden Oxydule mit einer zur Umwandlung in essigsäure Salze hinreichenden Menge von essigsäurem Natron, fällt das Kobalt durch Hydrothion, und wäscht das Schwefelkobalt mit Hydrothionwasser, damit es sich nicht oxydire und wieder löse; alles Mangan bleibt gelöst; doch kann das Filtrat, bei großem Ueberschuss der Essigsäure, noch etwas Kobalt enthalten, welches sich, nachdem durch Abdampfen der Säureüberschuss entfernt ist, noch durch Hydrothion fällen lässt. — Auch kann man die, nicht zu saure Lösung der beiden Metalle durch Hydrothionammoniak fällen, darauf überschüssige Essigsäure zufügen, welche das Schwefelmangan wieder löst, und nach einigen Minuten das Schwefelkobalt aufs Filter bringen. Sollte das Filtrat durch Hydrothion-Ammoniak nicht fleischroth, sondern schwarz gefällt werden, so ist die Arbeit damit zu wiederholen. WACKENRODER (N. Br. Arch. 16, 180).

Die Reduction des Oxyds oder Oxyduls erfolgt 1. im Kohlentiegel, und zwar leichter, als die der strengflüssigen spröden Metalle und des Eisens (unter einer Decke von Glas, aus kiesel-säurem Alaunerdekalk bestehend, BERTHIER; Ann. Chim. Phys. 25, 98); — 2. nach CLARKE vor seinem Knallgasgebläse; — 3. In der Glühhitze durch darüber geleitetes Wasserstoffgas. — 4. Durch Weißglühen des kleesauren Kobaltoxyduls in einem Tiegel unter einer Decke von Glaspulver, welches kein schweres Metall enthält, BERZELIUS. — 5. Durch Glühen des kleesauren Kobaltoxydul-Ammoniak im verschlossenen Tiegel vor dem Gebläse, BRUNNER (Kastn. Arch. 14, 176).

Eigenschaften. Spec. Gew. 7,7 BERGMAN, 8,5131 BERZELIUS, 8,485 BRUNNER, 8,5385 TASSAERT u. HAUY, 8,7 LAMPADIUS. Ziemlich hart; das nach (2) erhaltene etwas malleabel, \* CLARKE; (1) so malleabel wie Gusseisen, und von faserigem Bruche, BERTHIER; lässt sich unter dem Hammer etwas abplatten, geht dann auseinander und zeigt körnigen Bruch, BRUNNER. Bei Gehalt an Kohle, Arsen, Mangan u. s. w. spröde und von bald feinkörnigem, bald etwas blättrigem Gefüge. Röthlichgrau, von schwachem Metallglanz. — Nach (3) graues Pulver. — Schmilzt leichter als Eisen, schwieriger als Gold. Magnetisch. Nach WOLLASTON (Schw. 42, 287) verhält sich der Magnetismus des Kobalts zu dem des Eisens = 5 bis 6 : 8 bis 9; nach LAMPADIUS (Schw. 10, 174) der des nicht ganz reinen Kobalts zu dem des Eisens = 25 : 55. Nach FARADAY (Pogg. 47, 219) ist reines Kobalt nicht magnetisch, auch nicht bei einer Kälte von ungefähr  $-80^{\circ}$ .



## Verbindungen des Kobalts.

## Kobalt und Sauerstoff.

A. Kobaltoxydul.  $\text{CoO}$ .

Sonst Kobaltoxyd. — Protoxyde de Cobalt. — Bildung. 1. Das zusammenhängende Kobalt oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft, beim Glühen langsam erst zu Oxydul, dann zu Oxydoxydul; in heftiger Hitze verbrennt es mit rothem Feuer. Das nach (3) bei gelinder Wärme reducirte Kobalt verbrennt nach MAGNUS und W. HENRY bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft; und auch das beim Glühen reducirte zieht nach HESS aus der Luft allmählig Sauerstoff an. Bei diesen Verbrennungen kann theils Oxydul, theils Oxyd entstehen. — 2. Glühendes Kobalt zersetzt den Wasserdampf in Wasserstoffgas und Kobaltoxydul. DESPRETZ, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 69, 351). Das Kobalt zersetzt das Wasser bei Gegenwart von Salz- oder Schwefel-Säure; es zersetzt das erhitzte Vitriolöl unter Entwicklung schwefligsauren Gases, und leicht die Salpetersäure unter Entwicklung von Salpetergas. In allen diesen Fällen erzeugt sich Kobaltoxydul, an die Säure gebunden.

Darstellung. 1. Man glüht das nach (3) reducirte pulvrige Metall im offenen Platintiegel. WINKELBLECH. — 2. Man leitet über das nicht über  $350^\circ$  erhitzte Kobaltoxydulhydrat Wasserstoffgas. In einer Glaskugel, im Quecksilberbade; bei höherer Temperatur würde Reduction erfolgen. WINKELBLECH. — 3. Man glüht gelinde das gewässerte oder kohlen saure Oxydul bei abgehaltener Luft. In einer damit vollgepropften Röhre, welche in eine Spitze ausgezogen ist. WINKELBLECH. — Das Oxydul muss in einer zugeschmolzenen Röhre aufbewahrt werden, wenn es nicht an der Luft allmählig braun werden soll. WINKELBLECH.

Erhitzt man  $\frac{1}{2}$  Gramm Kobaltoxyd mit 2 bis 3 Gramm Kalihydrat im Silbertiegel einige Minuten bis zum anfangenden Glühen, so bleibt beim Behandeln der erkalteten Masse mit Wasser das Oxydul in quadratischen Tafeln. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 51, 105). — Gewöhnlich erscheint es als ein hellgrüngranes, PROUST, oder olivengrünes, WINKELBLECH, nicht magnetisches Pulver.

	Berechnung nach ROTHOFF.		BERTHIER.	PROUST.
Co	29,5	78,67	79,75	84
O	8	21,33	21,25	16
CoO	37,5	100,00	100,00	100

Zersetzungen. Durch Wasserstoff, Kohle, Kohlenoxyd, Kalium und Natrium in höherer Temperatur zu Metall. Bei derselben Glühitze, bei welcher Kobaltoxydul durch überschüssiges Wasserstoffgas reducirt wird, zersetzt auch das Kobalt den überschüssigen Wasserdampf. DESPRETZ. Auch ein Gemenge von Kohlenoxydgas und kohlen saurem Gas zu gleichen Maassen reducirt das Kobalt vollständig aus seinem Oxydul, und ist daher ohne Wirkung auf metallisches Kobalt. LAURENT. — Mit kohlen saurem Natron auf der Kohle wird das Oxydul in der innern Löthrohrflamme leicht zu Metall reducirt, welches

nach dem Fortwaschen des Natrons und der Kohle als graues magnetisches Pulver erscheint. BERZELIUS. — Durch Erhitzen mit Schwefel in Schwefelkobalt und schweflige Säure; mit Hydrothion in Schwefelkobalt und Wasser.

**Verbindungen.** a. Mit Wasser: — *Kobaltoxydulhydrat.* — Man zersetzt bei abgehaltener Luft ein Kobaltoxydulsalz durch concentrirtes Kali. Die blaue Farbe des Niederschlags geht, besonders schnell beim Kochen, durch Violett in Rosenroth über. PROUST. Wirft man einen Krystall von schwefel- oder salpetersaurem Kobaltoxydul in eine mit Kalilauge gefüllte Flasche und verschließt dieselbe, so entsteht ein blauer Niederschlag, der schnell violett, dann rosenroth wird; tröpfelt man die Kobaltlösung in die kochende Kalilauge, so ist der Farbenübergang so rasch, dass er sich kaum wahrnehmen lässt; kocht man gewässertes kohlen-saures Kobaltoxydul mit Kalilauge, so entsteht zuerst voluminöses blaues Oxydul, welches dann violett, dann zu rosenrothem Hydrat wird. PROUST. Man befreie die Kalilauge und die Kobaltlösung vor dem Mischen durch Kochen von der absorbirten Luft. WINKELBLECH. Der Niederschlag kann nach WINKELBLECH an der Luft gewaschen und getrocknet werden, ohne seine Farbe zu ändern, nur dass während des Trocknens ein zarter brauner Anflug entsteht; nach PROUST wird er, im feuchten Zustande der Luft dargeboten, bräunlich, und zuletzt zu braunem Oxydhydrat.

Rosenrothes Pulver, WINKELBLECH, bräunlich rosenrothes, PROUST. — Verliert über 100° sein Wasser.

	WINKELBLECH.				PROUST.	
	CoO	37,5	80,64	80,15 bis 80,69	80 bis 79	
	HO	9	19,36	19,50 19,13	20	21
CoO, HO	46,5	100,00	99,65	99,82	100	100

b. Mit Säuren zu *Kobaltoxydulsalzen.* Man erhält sie durch Auflösen des Metalls in stärkeren Säuren; durch Behandeln des Oxyduls oder kohlen-sauren Oxyduls mit Säuren; durch doppelte Affinität u. s. w. Auch löst sich das Oxydulhydrat und kohlen-saure Oxydul in schwefel-, salz-, salpeter- oder bernstein-saurem Ammoniak, BRETT, WITTSTEIN, beim Kochen unter Ammoniak-entwicklung, DEMARÇAY. Die unlöslichen Kobaltoxydulsalze sind pfirsichblüthroth oder violett, die löslichen kermesinroth. Beim Glühen verlieren die Salze ihre Säure, wenn diese flüchtig ist, die Schwefelsäure jedoch nur zum Theil. Gegen kohlen-saures Natron, Borax und Phosphorsalz verhalten sie sich vor dem Löthrohr, wie das Kobaltoxydul. Aus den gelösten Kobaltoxydulsalzen fallen bloß Zink und Kadmium das metallische Kobalt. Auch bei sehr langer Einwirkung fallen Zink und Kadmium das Kobalt aus der salzsauren Lösung nicht vollständig, und aus der salpetersauren gar nicht. N. FISCHER (Pogg. 9, 286).

Hydrothion wirkt nicht auf die Lösung des Kobaltoxyduls in stärkeren Säuren, wie Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure, wenn diese nur im Geringsten vorwalten; dagegen fällt es einen Theil des Kobalts, als schwarzes gewässertes Schwefelkobalt, wenn die stärkeren Säuren völlig gesättigt sind, und das meiste oder alles aus der Lösung in schwächeren Säuren, wie Essigsäure. Verwandelt man schwefel-, salz- oder salpeter-saures Kobaltoxydul durch hinreichenden Zusatz von essig-saurem Natron in essig-saures, so wird es durch Hydrothion völlig gefällt;

nur, wenn die Essigsäure zu sehr vorherrschend wird, bleibt etwas Kobalt gelöst, welches, nach dem Verjagen derselben durch Einkochen, durch Hydrothion noch vollends gefällt wird. Das einmal gefällte Schwefelkobalt löst sich bei Zusatz von Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure nur sehr wenig wieder auf, und noch weniger in stark überschüssiger concentrirter Essigsäure; daher geben sehr kleine Mengen von Hydrothionalkalien in sehr sauren Kobaltlösungen einen nicht verschwindenden Niederschlag. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 16, 129). — Hydrothionalkalien fallen aus sämtlichen Kobaltsalzen das Kobalt vollständig als dasselbe braunschwarze gewässerte Schwefelkobalt, und lösen es, im Ueberschuss angewandt, nur höchst wenig wieder auf. Auch ätzende Alkalien lösen den Niederschlag nicht. Die braune Färbung zeigt sich bis zu 200000facher Verdünnung. PFAFF. — Auch gewässertes Schwefelmangan fällt aus den Kobaltsalzen gewässertes Schwefelkobalt. ANTHON.

Ammoniak, im Ueberschuss zu einem Kobaltsalze gefügt, welches entweder ein Ammoniaksalz hält, oder viel freie Säure, welche durch die ersten Mengen des Ammoniaks in Ammoniaksalz übergeht, gibt ein klares rothes Gemisch, welches sich bei Luftzutritt von oben nach unten bräunt, und meistens braunes Oxydhydrat absetzt. — Hält die Kobaltlösung weder ein Ammoniaksalz, noch freie Säure, so fällt sogleich ein Theil des Oxyduls (als basisches Salz) in blauen Flocken nieder, welche bei abgehaltener Luft blau bleiben, und in der Kälte erst in einigen Stunden, schneller beim Erwärmen des Gemisches zu rothem Hydrat werden, aber sich bei Luftzutritt schnell grün färben, dann entweder braun, oder sich mit brauner Farbe lösen. — Hat man die Kobaltlösung durch Auskochen von aller Luft befreit, und hält diese nach dem Zusatz des Ammoniaks vollständig ab, so geht der blaue Niederschlag, welcher ein basisches Salz ist, in der Kälte sehr langsam, eher beim Erwärmen in rothes Hydrat über; aber beim geringsten Luftzutritt färbt er sich grün. WINKELBLECH. Das Weitere s. bei salpeter- und kobalt-saurem Ammoniak (III, 391).

Aetzkali fällt aus den Kobaltoxydulsalzen bei abgehaltener Luft blaue Flocken, welche nach Proust fein vertheiltes Oxydul, nach WINKELBLECH basisches Salz sind, und, besonders schnell beim Erhitzen, in rosenrothes Hydrat übergehen, welches beim heißen Vermischen sich sogleich bildet. Es ist gut, die beiden Flüssigkeiten vor dem Vermischen auszukochen, um einen zuerst rein blauen, dann rein rosenrothen Niederschlag zu erhalten. WINKELBLECH. Bei Luftzutritt werden die blauen Flocken, durch Bildung von Oxydoxydulhydrat oder einem basischen Salze desselben, olivengrün, dann zum Theil schmutzig violett. — Ist dem salzsauren Kobaltoxydul viel Salmiak beigemischt, so gibt Kali, falls alle Luft durch Kochen ausgetrieben wurde, gar keinen Niederschlag; im entgegengesetzten Falle einen geringen braunen; bei weniger Salmiak erzeugt Kali einen blauen Niederschlag, und die Flüssigkeit färbt sich, falls Salmiak unzersetzt blieb, braun, falls letzterer durch größere Mengen von Kali zersetzt wurde, roth. WINKELBLECH.

Kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron fällt aus den Kobaltsalzen blass pfirsichblüthrothes kohlensaures Kobalt-

oxydul; dieses löst sich mit derselben Farbe leicht in überschüssigem kohlen sauren Ammoniak, und nur in geringer Menge in einem grossen Ueberschuss des concentrirten kohlen sauren Kali's oder Natrons. Der Niederschlag färbt sich beim Kochen mit dem kohlen sauren Kali oder Natron blau; er verschwindet nicht beim Durchleiten von Chlor, sondern geht in schwarzes Oxydhydrat über. — Durch Erwärmen mit kohlen saurem Kalk und durch Kochen mit kohlen saurem Strontian werden die Kobaltsalze nach FUCHS (*Schw.* 62, 191) und WINKELBLECH nicht gefällt. Nach DEMARÇAY (*Ann. Pharm.* 11, 240) fallen kohlen saurer Baryt, Strontian und Kalk und kohlen saure Bittererde die Kobaltsalze zwar nicht in der Kälte, aber völlig bei einer mehr als  $75^{\circ}$  betragenden Hitze, wie auch DÖBEREINER (*Schw.* 63, 482) die Fällbarkeit der Kobaltsalze durch kohlen saure und, noch schneller, durch reine Bittererde schon früher erkannte. — Phosphorsaures Natron fällt blaues phosphorsaures Kobaltoxydul. — Schwefligsaures Kali (nicht Ammoniak) schlägt beim Kochen einen Theil des Oxyduls als basisch schwefligsaures Oxydul nieder. BERTHIER. — Gelöstes Wasserglas fällt die Kobaltsalze blau, und färbt sie noch bei einer Verdünnung blau, bei welcher Kali keine Wirkung mehr zeigt. FUCHS. — Zinnoxidulhydrat, Bleioxydhydrat und Quecksilberoxyd fallen in der Siedhitze das salzsaure Kobaltoxydul vollständig. DEMARÇAY.

Kleesäure trübt die Kobaltsalze erst nach einiger Zeit, und fällt allmählig fast alles Kobalt als blass rosenrothes kleesaures Oxydul; denselben Niederschlag geben kleesaure Alkalien. Bis zu 1000facher Verdünnung. PFAFF. — Einfach-Cyaneisenkalium gibt einen grünen, und Anderthalb-Cyaneisenkalium einen dicken braunrothen, nicht in Salzsäure löslichen Niederschlag. — Galläpfeltinctur fällt die Lösung in Essigsäure hellrothbraun, nicht die in stärkeren Säuren, ausser bei Zusatz von essigsaurem Kali.

c. Mit Alkalien.

d. Mit einigen Erden und schweren Metalloxyden.

## B. Kobaltoxyd-Oxydul.

a.  $\text{Co}^{\text{809}} = 6\text{CoO}, \text{Co}^{\text{203}}$ . — Das Hydrat. — Man fällt neutrales salpetersaures Kobaltoxydul durch Ammoniak, setzt die Flüssigkeit der Luft aus, bis der blaue Niederschlag grün geworden ist, und setzt diesen, in Wasser vertheilt, 4 Wochen lang der Luft aus, bis er sich völlig gelb gefärbt hat. Das so erhaltene gelbe Hydrat hält noch eine Spur Salpetersäure, welche auch durch längeres Hinstellen mit Wasser nicht zu entfernen ist. WINKELBLECH.

b.  $\text{Co}^{\text{607}} = 4\text{CoO}, \text{Co}^{\text{203}}$ . — Oxydulhydrat wird an der Luft längere Zeit stark rothgeglüht; oder Kobaltoxydul wird durch Erhitzen in einer Röhre zuerst durch Wasserstoffgas bei gelindeste Hitze zu Metall reducirt, dann mittelst durchgeleiteter Luft wieder verbrannt. — Zartes, sammetschwarzes Pulver. WINKELBLECH.

WINKELBLECH, im Mittel.			
6 Co	177	75,96	75,89
70	56	24,04	24,06
Co <sup>6</sup> O <sup>7</sup>	238	100,00	99,88

c.  $\text{Co}^3\text{O}^4 = \text{CoO}, \text{Co}_2\text{O}_3$ . — Entsteht bei gelindem oder starkem Glühen des salpeter- oder klee-sauren Oxyduls an der Luft, oder bei gelindem Glühen des Kobaltoxydhydrats, HESS; beim Erhitzen des Oxyds zum schwachen Rothglühen, oder des Oxydhydrats nicht ganz bis zum Glühen. WINKELBLECH. — Gleicht der vorigen Verbindung. Liefert mit Klessäure ein eigenthümliches Salz. WINKELBLECH.

HESS. WINKELBLECH, im Mittel.			
8 Co	88,5	73,44	73,57
40	82	26,56	26,43
Co <sup>3</sup> O <sup>4</sup>	120,5	100,00	100,00
			99,81

### C. Kobaltoxyd. $\text{Co}^3\text{O}^4$ .

Sonst Kobalthyperoxyd. — Peroxyde de Cobalt. — 1. Man glüht sehr gelinde das salpetersaure Kobaltoxydul. PROUST. Beim Schmelzen desselben scheiden sich schwarzgraue metallglänzende Theilchen aus, bis alles in eine feste, stahlgraue Masse verwandelt ist; um hieraus den Rest der Salpetersäure auszutreiben, erhitzt man sie, nach feinem Pulvern, im Porcellantiegel so lange gelinde, als sich rothe Dämpfe entwickeln; die vollständige Austreibung der Salpetersäure ist schwierig, denn diese hält sehr fest, und bei zu starker Hitze geht das Oxyd in Oxydoxydul c. über. WINKELBLECH. — 2. Man zersetzt Chlorkobalt auf trockenem Wege durch kohlensaures Natron und wäscht aus. HESS (Pogg. 26, 542). — Nach frühern Angaben entsteht auch das Oxyd bei gelindem Glühen des Metalls oder Oxyduls an der Luft; nach PROUST entzündet sich sogar in einem verschlossenen Tiegel erhitztes kohlensaures Oxydul beim Öffnen; aber nach HESS und WINKELBLECH entsteht hierbei bloß Oxydoxydul c.

Braunschwarz. Das nach (2) erhaltene: braunes Pulver, durch den Strich mit einem harten Körper Fettglanz annehmend. HESS. — Verwandelt sich bei schwächerem Glühen unter Sauerstoffgasentwicklung in  $\text{Co}^3\text{O}^4$ . HESS. WINKELBLECH. Nach PROUST bleibt bei heftigem Glühen Oxydul; und nach ROTHOFF (Schw. 22, 329) verlieren 100 Th. Oxyd beim Glühen 9,5 bis 9,9 Sauerstoff unter Rücklassung von Oxydul. Die übrigen Zersetzungen s. bei Kobaltoxydhydrat.

Berechnung nach ROTHOFF.		WINKELBLECH (1).		PROUST.	
2 Co	59	71,08	70,84	79	bis 80
80	24	28,82	29,05	21	20
Co <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	88	100,00	99,99	100	100

Verbindungen. a. Mit Wasser. — Kobaltoxydhydrat. — 1. Man sättigt Wasser, in welchem gewässertes oder kohlensaures Kobaltoxydul vertheilt ist, mit Chlorgas; wäscht und trocknet. PROUST, WINKELBLECH. Auch kann man frisch-gefälltes kohlensaures Oxydul mit überschüssigem wässrigen Chlorkalk kochen. BÖRTER. — Auch Bromwasser verwandelt das Oxydul in Oxyd und sich lösendes Bromkobalt. BALARD. — 2. Man fällt salpetersaures Oxydul durch Chlorkalk, HESS; man fällt es durch Chlornatron, welches mit Aetzkali versetzt ist. Ohne den Zusatz von Kali würde salpetersaures Kobaltoxyd gelöst bleiben, welches DINGLER für kobaltsaures Natron hielt, welches aber mit Kali ohne

Sauerstoffgasentwicklung einen Niederschlag von Oxyd gibt; um alles Chlor zu entziehen, ist der Niederschlag noch mit starker Kalilauge auszukochen, sonst entwickelt er bei der Behandlung mit Säuren noch Chlorgeruch. WINKELBLECH. — 3. Man bietet ein mit Ammoniak übersättigtes Kobaltoxydulsalz der Luft dar, bis es in eine braune Flüssigkeit verwandelt ist, und fällt diese durch Kali. WINKELBLECH. — Bringt man ein Kobaltsalz in den Strom einer aus wenigstens 100 großen Plattenpaaren bestehenden Säule, so setzt sich an den + Pol Kobaltoxyd. FISCHER (Kastn. Arch. 16, 218). — Vor dem Sammeln des Niederschlags auf dem Filter koche man die Flüssigkeit auf, sonst setzt er sich fest ans Filter. WINKELBLECH.

Braunschwarze zusammengebackene Masse von glänzendem muschligen Bruche und dunkelbraunem Pulver.

	WINKELBLECH.				Hess. (8)
	(2)	(3)	(2)	(3)	
2 Co	59	53,64	53,83	53,88	81,7
3 O	24	21,82	21,62	21,46	
3 HO	27	24,54	24,26	24,61	18,8
Co <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , 3HO	110	100,00	99,71	100,00	100,0

Das Hydrat wurde vor der Analyse von HESS und WINKELBLECH feingepulvert unter einer lufthaltenden Glocke neben Vitriolöl getrocknet, von HESS 8 Tage lang; nach seiner Analyse wäre das Hydrat = Co<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, 2HO.

Das Hydrat verliert beim Erhitzen zuerst Wasser, dann Sauerstoffgas und Wasser, und lässt Oxydoxydul o., welches den Rest des Wassers erst bei anhaltendem Rothglühen verliert. WINKELBLECH. — Es löst sich in schwefliger oder Untersalpeter-Säure unter Bildung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Oxydul. In Ammoniak löst es sich bloß beim Zufügen eines Zinnstückes, mit rother Farbe. In erwärmter Schwefel- oder Salpeter-Säure löst es sich als Oxydul unter Sauerstoffgasentwicklung, und in erwärmter Salzsäure unter Chlorentwicklung. PROUST. In kalter Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure löst es sich anfangs unzersetzt, aber im Lichte oder beim Erwärmen entwickelt es Sauerstoffgas oder Chlorgas, unter Bildung von Oxydulsalz. WINKELBLECH. — Trauben-, Wein- und Citron-Säure lösen das Hydrat unter vollständiger Reduction zu Oxydul; erhitzte wässrige Kleesäure bildet unter Kohlensäureentwicklung kleesaures Oxydul. — Beim Erwärmen mit der gesättigten Lösung des kleesauren Ammoniaks löst sich das noch feuchte Hydrat unter Freiwerden von Ammoniak mit grüner Farbe als kleesaures Kobaltoxydoxydul. WINKELBLECH. Wässriges Ammoniak wirkt selbst beim Erwärmen nicht zersetzend. PROUST, WINKELBLECH.

b. *Kobaltoxydsalze.* Kalte Phosphor-, Schwefel-, Salpeter- und Salz-Säure lösen das Oxydhydrat anfangs unzersetzt auf, und gehen dann in Oxydulsalze über, s. o. Ein Oxydulsalz, dem etwas Oxydsalz beigemischt ist, erscheint dunkler gefärbt. Die dauerhafteste Verbindung liefert die Essigsäure, in welcher sich das noch feuchte Hydrat langsam, aber vollständig löst. Die intens-braungelbe Lösung gibt mit Kali, kohlensaurem Kali und kohlensaurem Ammoniak einen braunen

Niederschlag; auch mit Ammoniak, welches aber nicht alles Kobalt fällt; mit Hydrothion und Hydrothion-Ammoniak gibt es einen schwarzen; mit phosphorsaurem oder arsensaurem Alkali einen braunen; mit Einfach-Cyaneisenkalium einen dunkelrothen, der bei Ueberschuss des Fällungsmittels dasselbe durch Abtreten von Cyan in Anderthalb-Cyaneisenkalium verwandelt, und in grünes Einfach-Cyaneisenkobalt übergeht. Iodnatrium färbt die Lösung rothgelb; kleeaures Alkali färbt sie nach einiger Zeit grün durch Bildung von kleeaurem Kobaltoxydoxydul. WINKELBLECH.

#### D. Kobaltsäure? — $\text{CoO}^2$ .

Die Beobachtungen, welche auf das Dasein dieser Verbindung schließen lassen, s. besonders bei salpeter- und kobalt-saurem Ammoniak (III, 321).

#### Kobalt und Kohlenstoff.

**Kohlensaures Kobaltoxydul.** — *Fünftel.* — Man fällt ein Kobaltoxydulsalz in der Siedhitze durch überschüssiges einfach- oder zweifach-kohlensaures Kali. — Pfirsichblüthrother Niederschlag. — Das von WINKELBLECH untersuchte Salz war mit einfach-kohlensaurem Kali erhalten, das von SETTERBERG (*Pogg.* 19, 56) unter (1) untersuchte, mit zweifach-kohlensaurem Kali unter fortwährendem Kochen; das unter (2), indem salzsaures Kobaltoxydul in die kochende Lösung des zweifach-kohlensauren Kali's nach und nach getragen wurde; das unter (3) durch Fällung in einer nicht bis zum Sieden steigenden Hitze; letzterer Niederschlag theilt warmem Wasser beim Auswaschen immer etwas Kobalt mit. — Die Zusammensetzung entspricht, bis auf den Wassergehalt, der des Zinksalzes. Beim Kochen der Kobaltsalze mit sehr überschüssigem kohlensauren Natron wird der Niederschlag blau.

WINKELBLECH. SETTERBERG.

				(1)	(2)	(3)
5CoO	187,5	70,10	70,11	70,06	68,76	68,91
2CO <sup>2</sup>	44	16,45	16,12	16,45	16,76	16,06
4HO	86	18,45	18,51	18,49	18,48	18,08
5CoO, 2CO <sup>2</sup> + 4Aq	267,5	100,00	99,74	100,00	100,00	100,00

Unauflöslich in Wasser; auflöslich in wässrigem kohlensauren Ammoniak, Kali und Natron.

Fällt man Kobaltoxydulsalze in der Kälte durch zweifach-kohlensaures Kali, so entsteht ein rosenrother, schwer löslicher Niederschlag, welcher Kali hält und durch Auskochen mit Wasser in das obige Salz übergeht. WINKELBLECH.

#### Kobalt und Boron.

**Boraxsaures Kobaltoxydul.** — Durch Fällen eines Kobaltsalzes mittelst Boraxes. — Röthlichweißes, in Wasser kaum auflösliches Pulver, welches in der Hitze zu einem dunkelblauen Glase schmilzt.

#### Kobalt und Phosphor.

A. **Phosphor-Kobalt.** — a. *Mit sehr überschüssigem Kobalt.* — 1. Man wirft auf glühendes Kobalt Phosphorstücke.

— 2. Man glüht 1 Th. Kobalt mit 1 verglaster Phosphorsäure und  $\frac{1}{10}$  Kohlenpulver. PELLETIER. — 3. Man setzt ein Gemenge von 70 Th. metallischem oder oxydirtem Kobalt, 100 Beinasche, 50 Quarzpulver und 10 Kohle 1 Stunde lang dem Gebläsefeuer aus. BERTHIER. — Nach (1 u. 2) metallglänzend, blauweiß, spröde, von nadelförmigem Gefüge, leichter schmelzbar als Kobalt, 94 Proc. Kobalt und 6 Phosphor haltend, an der Luft matt werdend und beim Erhitzen zu einem dunkelblauen Glase verbrennend. PELLETIER. — Nach (3) glänzend weiß, sehr spröde, sehr schmelzbar, nicht magnetisch, in den Höhlungen oft Nadeln zeigend. BERTHIER.

b. *Drittel*. — 1. Phosphorwasserstoffgas verwandelt erwärmtes Chlorkobalt in einen grauen Körper, nicht in starker Salzsäure, leicht in Salpetersäure löslich. — 2. Das drittelphosphorsaure Kobaltoxydul, wie man es durch Fällen des salzsauren Kobaltoxyduls mit halb-phosphorsaurem Natron erhält, wird beim Glühen in einem Strom Wasserstoffgas leicht zersetzt, indem bloß Wasser fortgeht, und lässt Drittelphosphorkobalt als ein schwarzes Pulver, welches vor dem Löthrohr kein Phosphorflämmchen zeigt, und welches, schwach in Chlorgas erhitzt, unter starkem Feuer zu sich sublimirendem Chlorphosphor und zurückbleibendem Chlorkobalt verbrennt. H. ROSE (Pogg 24, 332).

H. ROSE (2).			
3 Co	88,5	78,81	78,47
P	31,4	26,19	26,53
Co <sup>3</sup> P	119,9	100,00	100,00

B. *Unterphosphorigsaures Kobaltoxydul*. — Wässrige unterphosphorige Säure, in der Kälte mit frischgefälltem Kobaltoxydul gesättigt, filtrirt und im Vacuum verdunstet, liefert mit Leichtigkeit rothe verwitternde Oktaeder und Cubooktaeder, mit dem Bittererdesalze isomorph. — Die Krystalle, in einer Retorte geglüht, entwickeln Wasser und ein sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft entzündendes, aber nach dem Anzünden mit starker Phosphorflamme verbrennendes Gas; Phosphor wird nicht sublimirt. Der schwarze, wenig aufgeblähte Rückstand löst sich nicht in selbst starker Salpeter- oder Salpetersalz-Säure, und nur in feingepulvertem Zustande bei längerem Kochen mit Vitriolöl. 100 Th. desselben halten 44,36 Kobaltoxydul, also 55,64 Phosphorsäure nebst etwas schwarzer Phosphorsubstanz, sich durch Salpetersäure röthend. Hiernach wäre der Rückstand =  $3\text{CoO}, 2\text{PO}_5$ ; wenn man aber berücksichtigt, dass sich dem Rückstande durch Verbrennung des zuerst entwickelten Phosphorwasserstoffgases in der Luft der Retorte noch etwas Phosphorsäure beimischt, so ist er, nach Abrechnung dieser Menge, vielleicht  $5\text{CoO}, 3\text{PO}_5$ , und die Formel ist dann:  $5(\text{CoO}, \text{PO}) + 10\text{H}_2\text{O} = 5\text{CoO}, 3\text{PO}_5 + 2\text{PH}_3 + 4\text{H}$ . Hiernach sind 2 At. Wasser wesentlich zum Bestehen von 1 At. Salz. — Beim Abdampfen des krystallisirten Salzes mit Salpetersäure bleiben 71,72 Proc. geglühtes einfach-phosphorsaures Kobaltoxydul. H. ROSE (Pogg. 12, 87).



	Krystallisirt.		H. Rose.
CoO	87,5	25,19	
PO	39,4	26,46	
8HO	72	46,35	49,35
CoO, PO + 8Aq	148,9	100,00	

C. *Phosphorigsaureres Kobaltoxydul*. — Dreifachchlorphosphor, in Wasser gelöst und durch Ammoniak neutralisirt, gibt mit salzsaurem Kobaltoxydul einen schön rothen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen blassroth erscheint. Die davon abfiltrirte, noch stark geröthete Flüssigkeit setzt bei längerem Kochen noch mehr ab. — Der Niederschlag, in einer Retorte erhitzt, entwickelt, unter erst violetter, dann schwarzer Färbung, viel Wasser und völlig phosphorfrees Wasserstoffgas; zuletzt erfolgt ein Erglimmen, mit welchem die Gasentwicklung völlig aufhört. H. Rose (Pogg. 9, 40).

D. *Gewöhnlich phosphorsaures Kobaltoxydul; drittel*. — Halb-phosphorsaures Natron gibt mit Kobaltoxydulsalzen violette Flocken, welche nach dem Verhalten gegen Wasserstoffgas (s. Drittelphosphorkobalt, III, 399) 3 At. Oxydul auf 1 Säure enthalten müssen, H. Rose, welche sich in überschüssiger Phosphorsäure mit dunkelrother, und in Ammoniak mit gelblicher, dann braunlicher Farbe, und wenig in salzsaurem oder salpetersaurem Ammoniak lösen.

E. *Pyrophosphorsaures Kobaltoxydul*. — Der Niederschlag, welchen Kobaltsalze mit halb-pyrophosphorsaurem Natron geben, löst sich in einem Ueberschuss desselben wieder auf. STROMAYER.

#### Kobalt und Schwefel.

A. *Einfach-Schwefelkobalt*. — 1. Man wirft Schwefel auf das in einer Retorte glühende Metall, wobei Feuerentwicklung und Schmelzung. PROUST. — 2. Man glüht die gewässerte Verbindung bei abgehaltener Luft. PROUST. — 3. Man erhitzt Kobaltoxydul mit Schwefel. PROUST. — 4. Trocknes schwefelsaures Kobaltoxydul, im Kohlentiegel weisgeglüht, lässt die Hälfte seines Gewichtes Schwefelkobalt. BERTHIER. — Nach (1) metallglänzend grau, blättrig, in Säuren unter Hydrothionentwicklung leicht löslich, PROUST; nach (4) grau, von körnigem Bruche, magnetisch, BERTHIER.

	PROUST (1).		
Co	89,5	64,84	71,5
S	16	35,16	28,5
CoS	45,5	100,00	100,0

*Gewässertes Einfachschwefelkobalt oder Hydrothion-Kobaltoxydul*. — Man fällt essigsaureres Kobaltoxydul durch Hydrothion, oder irgend ein Kobaltoxydulsalz durch Hydrothion-Alkali, oder bringt das Oxydul-Hydrat oder kohlensaure Oxydul mit Hydrothionwasser zusammen. PROUST. — Schwarzes Pulver. — Verwandelt sich beim Erhitzen unter Ent-

wicklung von viel Wasser und von schwefliger Säure [?] in trocknes Schwefelkobalt. PROUST. Oxydirt sich, in feuchtem Zustande der Luft dargeboten, langsam zu schwefelsaurem Kobaltoxydul. Löst sich in concentrirteren Mineralsäuren, unter Hydrothionentwicklung, sehr wenig in kalten verdünnten, fast gar nicht in verdünnter Essigsäure. WACKENRODER. Löst sich, noch feucht, in wässriger schwefliger Säure. BERTHIER. Fällt aus schwefelsaurem Kadmiumoxyd, essigsaurem Bleioxyd, salzsaurem Eisenoxyd; salpetersaurem Nickeloxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Silberoxyd Schwefelmetall. ANTHON.

**B: Kobaltoxydul-Schwefelkobalt.** — Man leitet über glühendes schwefelsaures Kobaltoxydul Wasserstoffgas; die Zersetzung erfolgt schnell, unter Bildung von schwefliger Säure und Wasser, und es bleiben von 100 Th. trockenem Kobaltsalz 53,62 eines dunkelgrauen, zusammengebackenen Pulvers. Dieses enthält 1 At. Kobaltoxydul auf 1 At. Einfachschwefelkobalt; verbrennt beim Glühen zu schwefliger Säure und Kobaltoxyd; theilt kalter Salzsäure bloß das schon vorhandene Oxydul mit, während in der Hitze auch Hydrothion entwickelt wird. ARFVEDSON (*Pogg.* 1, 64). Sollte hierher nicht auch das nach der Weise (4) von BERTHIER dargestellte Einfachschwefelkobalt gehören?

**C. Anderthalb-Schwefelkobalt.** — Findet sich als Kobaltkies. — 1. Man glüht stark Kobalt-Oxydul oder -Oxyd mit Schwefel und Kali, und wäscht mit Wasser aus. BERZELIUS, FELLENBURG. — 2. Man erhitzt Kobaltoxyd in Hydrothiongas nicht ganz bis zum Glühen. BERZELIUS. — 3. Man leitet über glühendes Kobaltoxydul-Schwefelkobalt Hydrothiongas. 100 Th. liefern 117 Th. ARFVEDSON.

Der Kobaltkies zeigt regelmäßige Oktaeder und Cubooktaeder von 4,9 bis 5,0 spec. Gew., härter als Apatit, zwischen zinnweiß und licht stahlgrau, von schwarzgrauem Pulver. Das künstliche Schwefelkobalt (1) ist graphitähnlich, krystallisch, BERZELIUS, FELLENBURG (*Pogg.* 50, 73); (2) ist dunkelgrau, BERZELIUS. — Das natürliche verbreitet vor dem Löthrohr schweflige Säure, und schmilzt in der innern Flamme zu einer grauen, innen speisgelben magnetischen Kugel; nach dem Rösten färbt es Borax und Phosphorsalz blau. Es löst sich in Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel. — Das Schwefelkobalt [Einfach- oder Anderthalb-?] zersetzt in der Glühhitze den Wasserdampf noch weniger, als das Schwefelnickel. REGNAULT. Anderthalb-Schwefelkobalt (1), in einem Strom von Chlorgas erhitzt, zersetzt sich in Chlorschwefel und in 122,9 Proc. zurückbleibendes Chlorkobalt. FELLENBURG. In der Kälte wirkt das Chlor nicht ein, in der Hitze sehr langsam. H. ROSE (*Pogg.* 42, 546).

FELLERNBERG. WERNECKING.				
			(1)	MÜSEN.
2 Co	59	55,14	55,45	53,35
3 S	48	44,86	44,55	42,35
Fe				2,30
Cu				0,97
	107	100,00	100,00	98,87

**D. Zweifach-Schwefelkobalt.** — 1. Man bereitet durch rasches Glühen von frischgefälltem kohlensauren Kobaltoxydul in einem Tiegel Kobaltoxydul, mengt dieses mit der 3fachen Schwefelmenge, und erhitzt es in einer Glasretorte langsam nicht ganz bis zum Glühen. Ist die Masse nicht ganz schwarz, so mengt und erhitzt man sie nochmals mit Schwefel. — 2. Man leitet weit unter der Glühhitze Hydrothiongas über Kobaltoxyd und kocht die schwarzgraue Masse mit Salzsäure aus. [Ist die schwarzgraue Masse Aderthalschwefelkobalt, oder ein Gemenge von Einfach- und Zweifach-Schwefelkobalt?] — Schwarzes, glanzloses Pulver. — Entwickelt in der Glühhitze Schwefel, graues Schwefelkobalt lassend. Wird von den Alkalien und Säuren nicht angegriffen, die Salpetersäure und Salpetersalzsäure ausgenommen. Das nach (2) erzeugte, im gewaschenen feuchten Zustande der Luft dargeboten, verwandelt sich theilweise in Schwefelsäure und schwefelsaures Kobaltoxydul. SETTERBERG (Pogg. 7, 40).

SETTERBERG.			
Co	29,5	47,97	47,85
2 S	32	52,03	52,15
CoS <sub>2</sub>	61,5	100,00	100,00

**E. Unterschweifigsäures Kobaltoxydul.** — Man fällt schwefelsaures Kobaltoxydul durch unterschweifigsauren Strontian, und verdunstet das Filtrat bei gelinder Wärme. Es bläut sich zuletzt, trübt sich durch Schwefelabsatz, und liefert eine dunkelrothe Krystallmasse, welche sich dem entsprechenden Nickelsalze ähnlich verhält. RAMMELSBURG.

Krystallstr.		RAMMELSBURG.	
CoO	37,5	26,88	26,86
S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	48	34,41	34,50
6 HO	54	38,71	38,64
CoO, S <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 6Aq	139,5	100,00	100,00

**F. Schwefigsäures Kobaltoxydul.** — Beim Kochen eines Kobaltoxydulsalzes mit schwefigsaurem Kali fällt ein Theil des Kobalts als basisch-schwefigsaures Oxydul nieder, welches beim Auswaschen noch basischer wird. BERTHIER.

**G. Unterschweifelsaures Kobaltoxydul.** — Man fällt schwefelsaures Kobaltoxydul durch die angemessene Menge von unterschweifelsaurem Baryt, und dampft das Filtrat bei gelinder Wärme ab. Undeutlich krystallisirte, rosenrothe Masse, welche beim Glühen 47,74 Proc. schwefelsaures Kobaltoxydul lässt. Sehr leicht in Wasser löslich, nicht zerfließend. HEEREN.

	Krystallisirt.		HEEREN.
CoO	87,5	22,98	23,08
SO <sup>3</sup>	72	44,04	44,38
6HO	54	33,03	32,54
<hr/>			
CoO, SO <sup>3</sup> + 6Aq	163,5	100,00	100,00

**H. Schwefelsaures Kobaltoxydul.** — a. *Basisch.* — Man fällt b durch eine unzulängliche Menge von Alkali. Fleischrother, nicht in Wasser löslicher Niederschlag. **BERZELIUS.**

b. *Einfach.* — Findet sich natürlich als *Kobaltvitriol*. — Wird erhalten durch Auflösung des Metalls, Oxyduls oder kohlen-sauren Oxyduls in verdünnter Schwefelsäure. — Krystallisirt in Verbindung mit Wasser schwierig in luftbeständigen, kern-mesinrothen, schieferhombischen Säulen, von der Form des Eisenvitriols. **MITSCHERLICH, BROOKE** (*Ann. Phil.* 22, 190). *Fig.* 111; i:u oder u' = 99° 45'; u:u' = 82° 20'; i:a = 152° 45'; i:β = 124°; i:d = 135° 55'; i:f = 118° 58'. **BROOKE.** Die Krystalle schmecken schwach stechend, wenig bitter und metallisch, und werden in der Hitze, ohne zu schmelzen, unter Verlust von Wasser undurchsichtig und rosenroth, ohne selbst in der Glühhitze die Säure zu verlieren. **PROUST.** Sie lösen sich in 24 Th. kaltem Wasser, nicht in Weingeist. Eisessig fällt das Salz aus der wässrigen Lösung vollständig, so dass keine Spur Kobalt in der Flüssigkeit bleibt. **PERSOZ.** — Mit der Lösung auf Papier gemachte Schriftzüge werden bei jedesmaligem Erwärmen roth. **PROUST.**

	Trocken.		ROTHOFF.		Krystallisirt.		MIT- BUCH-SCHER-		OLZ.	LICH.	PROUST
CoO	87,5	48,89	47,89	CoO	87,5	26,69	80	57,2	58		
SO <sup>3</sup>	40	51,61	52,11	SO <sup>3</sup>	40	28,47	26	42,7	42		
				7HO	63	44,84	44				
<hr/>											
CoO, SO <sup>3</sup>	77,5	100,00	100,00	+7Aq	140,5	100,00	100	100,0	100		

Befreit man den natürlichen *Kobaltvitriol* von Bieber durch Lösen in Wasser und Filtriren vom beigemengten arsensauren Manganoxydul, welches lange nicht 1 Proc. beträgt, so zeigen die aus dem Filtrat erhaltenen Krystalle nach **WINKELBLECH** folgende Zusammensetzung:

			WINKELBLECH.
1 MgO	20	3,67	3,87
3 CoO	112,5	20,66	19,91
4 SO <sup>3</sup>	160	29,39	29,05
28 HO	252	46,28	46,88
<hr/>			
	544,5	100,00	99,66

**I. Schwefelkohlenstoff-Schwefelkobalt.** — Wässriges Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium erzeugt mit Kobaltsalzen ein bei durchfallendem Lichte tief olivengrünes, bei auffallendem schwarzes Gemisch, welches nach 24 Stunden schwarze Flocken absetzt, wobei die Flüssigkeit dunkelbraun bleibt. **BERZELIUS.**

#### Kobalt und Selen.

**A. Selen-Kobalt.** — Das erhitzte Kobalt vereinigt sich mit dem Selen unter Feuerentwicklung zu einer grauen, me-

tallglänzenden Masse, von blättrigem Gefüge, in der Rothglühhitze schmelzbar. **BERZELIUS.**

**B. Selenigsaures Kobaltoxydul.** — a. *Einfach.* — Rosenrothes, nicht in Wasser lösliches Pulver. — b. *Zweifach.* — Bleibt beim Abdampfen der wässrigen Lösung als ein durchsichtiger, purpurrother Firniss. **BERZELIUS.**

**C. Selensaures Kobaltoxydul.** — Hat die Krystallform des schwefelsauren Kobaltoxyduls. **MITSCHEERLICH.**

#### Kobalt und Iod.

**A. Iod-Kobalt.** —  $\text{CoJ}$ . — Gepulvertes Kobalt vereinigt sich mit Iod beim Erhitzen in einer Glasröhre zu einer graugrünen, nicht metallglänzenden, in der Hitze schmelzenden, aber sich nicht sublimirenden Masse. **ERDMANN** (*J. pr. Chem.* 7, 354). — Durch Abdampfen der wässrigen Lösung erhält man eine dunkelgrüne zerfließliche Masse. **ERDMANN, RAMMELSBERG.**

**Wässriges Iodkobalt oder Hydriod-Kobaltoxydul.** — 1. Durch Wasserstoffgas reducirtes Kobalt erhitzt sich mit Iod und Wasser bis zum Kochen, und gibt eine rothe Lösung. — 2. Das trockne Iodkobalt gibt mit wenig Wasser eine grüne, **ERDMANN**, eine braune, **RAMMELSBERG**, mit mehr Wasser eine rothe Lösung. — Das Iodkobalt ist in Weingeist löslich. **ERDMANN.**

**B. Kobaltoxydul-Iodkobalt?**  $\text{CoO}, \text{CoJ}$ . — Ammoniak gibt mit verdünntem Iodkobalt, unter brauner Färbung der Flüssigkeit, einen brauen Niederschlag, welcher sich beim Waschen und Trocknen durch Oxydation grün färbt. **RAMMELSBERG** (*Pogg.* 48, 155).

**C. Iodsaures Kobaltoxydul.** — Die Lösung des frisch-gefällten kohlen-sauren Kobaltoxyduls in wässriger Iodsäure liefert beim Erkalten, so wie beim Abdampfen der Mutter-lauge, violettrothe Krystallrinden, welche bei  $200^\circ$  5,5 Proc. Wasser verlieren, dann beim Glühen in einer Retorte in Ioddampf, Sauerstoffgas und in schwarzes Kobaltoxydoxydul,  $\text{Co}^3\text{O}^4$ , welches noch die Krystallform des Salzes besitzt, zerfallen. Sie lösen sich in 148 Th. Wasser von  $15^\circ$ , in 90 kochendem. **RAMMELSBERG** (*Pogg.* 44, 561).

	RAMMELS- BERG.				RAMMELS- BERG.			
	Trocken.		Krystallisirt.		Trocken.		Krystallisirt.	
$\text{CoO}$	87,5	18,48	$\text{CoO}$	87,5	17,65			
$\text{JO}^3$	166	81,57	$\text{JO}^3$	166	78,12			
			$\text{HO}$	9	4,28	5,5		
<hr/>								
$\text{CoO}, \text{JO}^3$	208,5	100,00	100,00	+ Aq	212,5	100,00		

#### Kobalt und Brom.

**A. Brom-Kobalt.** — 1. Das Kobalt nimmt bei dunkeln Glühen den Bromdampf auf, eine grüne Verbindung bildend, welche in starker Rothglühhitze unter einiger Zersetzung schmilzt. **BERTHELOT** (*Ann. Chim. Phys.* 44, 391). — 2. Die was-

erhaltenden Krystalle lassen beim Erhitzen einen blaugrünen Rückstand. RAMMELSBURG (Pogg. 55, 344).

	BERTHEMOT.		
	Co	29,5	27,34
	Br	78,4	72,66
	CoBr	107,9	100,00

**Gewässertes Bromkobalt oder Hydrobrom-Kobaltoxydul.** — Das Bromkobalt zerfließt schnell an der Luft zu einer rothen Flüssigkeit; dieselbe erhält man durch Erhitzen von Kobalt mit Brom und Wasser. Beim Abdampfen wird sie violettroth, und lässt dann die grüne trockne Verbindung. Ammoniak gibt mit der Lösung einen, sich im Ueberschuss des Ammoniaks lösenden Niederschlag. BERTHEMOT. Beim Verdunsten der Lösung über Vitriolöl erhält man rothe Krystalle, die dann bald verwitern, aber an der Luft zerfließen. RAMMELSBURG.

**B. Bromsaures Kobaltoxydul.** — Durch Fällen des schwefelsauren Kobaltoxyduls mit bromsaurem Baryt, und Verdunsten des Filtrats über Vitriolöl erhält man durchsichtige, hyacinthrothe regelmässige Oktaeder. Also isomorph mit bromsaurer Bittererde, Zinkoxyd und Nickeloxydul. Die Krystalle zerfallen beim Erhitzen in Bromdampf, Sauerstoffgas und Kobaltoxyd; sie lösen sich in 2,2 Th. kalem Wasser; die Lösung lässt bei gelindem Erwärmen, unter Entweichen von Bromdampf, Kobaltoxyd fallen. RAMMELSBURG (Pogg. 55, 71).

	Trocken.			Krystallisirt.		
CoO	37,5	24,06	CoO	37,5	17,86	18,09
BrO <sup>5</sup>	118,4	75,94	BrO <sup>5</sup>	118,4	56,41	
			6HO	54	25,73	
CoO, BrO <sup>5</sup>	155,9	100,00	+ 6Aq	209,9	100,00	

#### Kobalt und Chlor.

**A. Chlor-Kobalt.** — 1. Erwärmtes Kobaltpulver entzündet sich im Chlorgase. H. DAVY. Feinvertheiltes Kobalt erzeugt in einem Strom von Chlorgas unter Feuerentwicklung blaue Krystallschnuppen. H. ROSE (Pogg. 24, 157). — Auch durch Erhitzen von Schwefelkobalt in einem Strom Chlorgas erhält man Chlorkobalt. FELLEBERG. — 2. Man dampft das wässrige Chlorkobalt zur Trockne ab, bis die rothe Farbe in die grünblaue übergegangen ist. — Das so erhaltene Chlorkobalt ist eine blaue lockere Masse, die sich nicht beim Erkalten, bloß an der Luft durch Wasseranziehung röthet. Glüht man dasselbe stark in einer Retorte, PROUST, BUCHOLZ, oder in einer Röhre, durch welche Chlor streicht, FELLEBERG, so sublimirt es sich nach vorhergegangener Schmelzung, PROUST, ohne Schmelzung, FELLEBERG, in zarten lockeren, leinblüthfarbenen, PROUST, blauen, BUCHOLZ. blaugrünen, FELLEBERG, schlüpfrig anzufühlenden Krystallstütern. — Das Chlorkobalt zerfällt beim Zusammenschmelzen mit Phosphor in Chlorphosphor und Phosphorkobalt. H. ROSE (Pogg. 27, 117). Es wird so leicht, wie Einfachchlor-

kupfer, durch Phosphorwasserstoffgas zersetzt. H. ROSE. Es entwickelt schon mit kaltem Vitriolöl salzsaures und Chlor-[?]Gas, unter Bildung von schwefelsaurem Kobaltoxydul. A. VOGEL. — Mit wässriger unterchloriger Säure entwickelt es Chlorgas unter Fällung von Kobaltoxydhydrat. BALARD.

Co	29,5	45,45
Cl	35,4	54,55
<hr/>		
CoCl	64,9	100,00

*Gewässertes und wässriges Chlorkobalt oder salzsaures Kobaltoxydul.* — Das Chlorkobalt, auch das sublimirte, färbt sich an der Luft unter Aufnahme von Wasser rosenroth und löst sich dann leicht in Wasser; war aber das sublimirte nicht zuvor der Luft hinreichend lange dargeboten, so braucht es 12 und mehr Stunden zur völligen Lösung. PROUST, BUCHOLZ, FELLEBERG. — Dieselbe Flüssigkeit erhält man durch Auflösen des reinen, gewässerten oder kohlen-sauren Oxyduls in Salzsäure, oder des Metalls in Salzsäure oder Salpetersalzsäure. — Die rothe Lösung liefert beim Abdampfen und Erkalten Krystalle des 2 n. Iglidrigen Systems. Fig. 101, jedoch ohne b, c und die darunter befindliche Fläche.  $i : u$  oder  $u' = 109^\circ 31'$ ;  $i : t = 132^\circ 20'$ ;  $i : f$  nach hinten  $= 106^\circ 20'$ ;  $t : f = 131^\circ 20'$ ;  $u : u' = 77^\circ 20'$ ;  $u : t = 128^\circ 40'$ . Leicht spaltbar nach i, minder leicht nach u. BROOKE (Ann. Phil. 28, 364). Die Krystalle sind kermesinroth und zerfließen nicht an der Luft. Nach PROUST, der sie vielleicht aus einer sehr sauren Flüssigkeit erhielt, sind sie blau, und röthen sich erst an der Luft durch Aufnahme von Wasser.

Die kermesinrothe Lösung des trocknen Chlorkobalts oder der Krystalle in Wasser färbt sich mit concentrirter Salzsäure oder mit Vitriolöl blau, um so eher, je höher die Temperatur; Wasserzusatz, zum Theil auch Abkühlung, stellt die rothe Farbe wieder her. So bläut sich auch die verdünntere Lösung, wenn sie freie Säure hält, beim Abdampfen in der Wärme oder im Vacuum über Vitriolöl. A. VOGEL. Eben so bläuen sich mit der Lösung auf Papier gemachte Schriftzüge bei jedesmaligem Erwärmen, und werden wieder blassroth beim Aussetzen an die Luft, ohne Zweifel durch Wiederaufnahme von Wasser. Hält die Kobaltlösung kleine Mengen von Eisenoxyd oder größere von Nickeloxydul, so tritt statt der blauen Färbung eine blaugrüne oder grüne ein. Hierher gehört die von WAITZ entdeckte *sympathetische Tinte HELLIOU's*, auch durch Auflösen von Zaffra in Salzsäure, oder Vermischen des salpetersauren Kobaltoxyduls mit Salmiak oder Kochsalz darzustellen. — Da das trockne Chlorkobalt blau ist, so scheint die blaue Färbung auf der Bildung desselben zu beruhen; die Wärme verflüchtigt das Wasser, die concentrirten Säuren entziehen es. Nimmt man wasserstoffsäure Salze an, so geht hierbei das rothe salzsaure Kobaltoxydul in das blaue Chlorkobalt über; nimmt man sie nicht an, so ist die Erklärung etwa, dass die Lösung von Chlorkobalt-Hydrat in wässrigen Flüssigkeiten roth ist, die von trockenem Chlorkobalt blau.

Das Kobalt lässt sich durch Behandeln mit überschüssigem Chlor nicht in Aenderthalb-Chlorkobalt verwandeln; aber kalte Salzsäure löst das Kobaltoxydhydrat anfangs als solches auf. WINKELBLECH.

## Kobalt und Fluor.

**A. Fluor-Kobalt und flusssaures Kobaltoxydul.** — Die Lösung des kohlensauren Kobaltoxyduls in überschüssiger wässriger Flusssäure setzt beim Verdunsten, im Verhältniss, als die freie Säure entweicht, eine rosenrothe Krystallrinde ab. GAY-LUSSAC u. THÉNARD, BERZELIUS. Die Krystallrinde ist  $= \text{CoF}, 2\text{H}_2\text{O}$ ; sie löst sich unzersetzt in Flusssäure haltendem Wasser, auch in kleinen Mengen von reinem kaltem Wasser, zu einer gesättigten Lösung, welche beim Verdunsten wieder Krystalle liefert; aber beim Kochen mit grösseren Wassermengen zerfällt die Krystallrinde in sich lösendes saures Salz, und in die Verbindung B. — Das Fluorkobalt ist mit Fluoralkalimetallen zu schwer löslichen, wenig gefärbten Salzen verbindbar. BERZELIUS.

**B. Kobaltoxydul-Fluorkobalt.** —  $2(\text{CoO}, \text{CoF}) + \text{H}_2\text{O}$ . — Entsteht beim Kochen des Fluorkobalts mit Wasser, oder bei der Digestion von wässriger Flusssäure mit überschüssigem kohlensauren Kobaltoxydul als ein blassrothes Pulver. BERZELIUS (Pogg. 1, 26).

## Kobalt und Stickstoff.

**A. Salpetersaures Kobaltoxydul — a. Sechstel.** — Der blaue Niederschlag, welchen überschüssiges Ammoniak mit ausgekochtem einfach-salpetersauren Kobaltoxydul bei völlig abgehaltener Luft erzeugt. — Beim geringsten Luftzutritt wird der Niederschlag schnell grasgrün, und löst sich allmählig wieder in der Flüssigkeit; jedoch der ungelöst gebliebene Theil, bei möglichst abgehaltener Luft durch wiederholtes Schütteln mit ausgekochtem Wasser gewaschen, und schnell zwischen Fließpapier ausgepresst, trocknet zu einem grasgrünen Pulver aus. Dieses entwickelt beim Erwärmen Wasser unter dunklerer Färbung; es lässt beim Auflösen in kalter Salpeter- oder Essig-Säure braune, sich erst beim Erwärmen lösende Flocken; es bräunt sich mit kochendem Kali, welches Salpetersäure entzieht, aber kein Ammoniak entwickelt; es wird durch wässrige Kleesäure in blassrothes kleesaures Oxydul verwandelt, doch zeigt die grünliche Färbung der Lösung die Bildung von wenig kleesaurem Oxydoxydul an. Im frischen Zustande unter Wasser der Luft ausgesetzt, verwandelt sich der grüne Niederschlag allmählig in gelbes Kobaltoxydoxydulhydrat (III, 305), während das Wasser sich durch Aufnahme von einfach-salpetersaurem Kobaltoxydul röthet. WINKELBLECH.

	Grüner Niederschlag.		WINKELBLECH.
6 CoO	225	69,44	69,80
NO <sup>5</sup>	54	16,67	16,54
5 H <sub>2</sub> O	45	18,89	14,16
6 CoO, NO <sup>5</sup> + 5 Aq	324	100,00	100,00

Der blaue Niederschlag ist als das reine sechstelsaure Salz zu betrachten; der grüne hält eine kleine Menge gelbes Kobaltoxydoxydulhydrat beigemengt, doch ergibt sich aus der Menge von Kohlensäure, welche er beim Erwärmen mit Kleesäure und etwas Wasser entwickelt, dass er nur 0,502 Proc. Sauerstoff mehr enthält, als er enthalten müsste, wenn bloß Oxydul in ihm vorhanden wäre. WINKELBLECH.

**b. Einfach.** — Man löst das Metall, Oxydul, Oxydulhydrat, oder kohlensaure Oxydul in verdünnter Salpetersäure.



— Aus der kermesinrothen Lösung schiefen beim Verdunsten rothe Säulen an. Sie zerfließen an feuchter Luft. Sie halten 6 At. Wasser. MILLON (*Compt. rend.* 14, 905). Sie schmelzen noch unter  $100^{\circ}$ , verlieren bei stärkerem Erhitzen Wasser, zu einer violettrothen Flüssigkeit schmelzend, die dann dicklich und grün wird, dann unter lebhaftem Aufwallen und Entwicklung salpetriger Dämpfe in schwarzes Kobaltoxyd übergeht. — Mit der Lösung auf Papier gemachte Schriftzüge färben sich bei jedesmaligem Erwärmen purpurbüthroth. PROUST.

Trocken.			Krystallisirt.		
CoO	37,5	40,98	CoO	37,5	25,78
NO <sup>5</sup>	54	59,02	NO <sup>5</sup>	54	37,11
			6HO	54	37,11

---

CoO, NO<sup>5</sup> 31,5 100,00 + 6Aq 145,5 100,00

---

Das Kobaltoxydul löst sich nicht und ändert sich nicht in kaltem oder warmem wässrigen Ammoniak; nur bei Zusatz eines Ammoniaksalzes und Zutritt von Luft erfolgt Lösung, mit brauner Farbe. WINHEIMER.

**B. Kohlensaures Kobaltoxydul-Ammoniak.** — Durch Auflösen des kohlensauren Oxyduls in wässrigem kohlensauren Ammoniak; oder des kohlensauren Oxyduls in reinem Ammoniak, wobei Oxydul abgeschieden wird, PROUST; oder des Oxydulhydrats in kohlensaurem Ammoniak, wobei Ammoniak frei werden möchte. — Kermesinrothe Flüssigkeit, die durch Wasser nicht getrübt wird, so wie das Ammoniak nur etwas vorwallt. PROUST. Setzt an der Luft kleine Krystalle von kohlensaurem Kobaltoxydul ab.

Die rosenrothe Lösung des metaphosphorsauren Kobaltoxyduls in Ammoniak setzt an der Luft, selbst beim Abdampfen bis zur Syrupdicke, nichts ab. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 56, 398).

**C. Unterschwefelsaures und Kobaltoxyd-Ammoniak.** — Die concentrirte Lösung des unterschwefelsauren Kobaltoxyduls, mit Ammoniak gemischt und erwärmt, gibt, neben einem grünen Niederschlage, eine violettrothe Flüssigkeit, aus welcher sich in der Kälte rothe Krystalle absetzen. Die übrige Flüssigkeit trübt sich beim Abdampfen durch Absatz von Kobaltoxydhydrat, und lässt zuletzt unterschwefelsaures Ammoniak anschließen. — Rothe rectanguläre Säulen, bald braun und matt werdend. Mit Wasser zerfallen sie in eine blassrothe Lösung, welche, neben wenig Kobalt, freies und unterschwefelsaures Ammoniak hält, und in grüne Flocken, welche, außer Kobalt, Unterschwefelsäure, aber kein Ammoniak halten, sich in kalter Salzsäure unter Chlorentwicklung lösen, und wohl basisch-unterschwefelsaures Kobaltoxyd sind. RAMELSBERG (*Pogg.* 38, 296).

Krystallisirt.			RAMELSBERG.	
5NH <sup>3</sup>	85	27,25	27,27	
Co <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	88	26,60	25,27	
2S <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	144	46,15	44,60	
2NH <sup>3</sup> , Co <sup>2</sup> O <sup>3</sup> + 2(NH <sup>3</sup> , S <sup>2</sup> O <sup>5</sup> )			312	100,00
				27,14

# D. Schwefelsaures Kobaltoxydul mit Ammoniak. —

Das trockne schwefelsaure Kobaltoxydul absorbirt 66.48 Proc. Ammoniakgas unter starker Wärmeentwicklung und beträchtlichem Aufschwellen zu einem sehr blass röthlichweißen Pulver. Dieses schmilzt bei mäßigem Gluhen, wird blau, gibt viel Ammoniak und ein geringes Sublimat von schwefelsaurem Ammoniak. Es löst sich in Wasser mit röthlicher Farbe unter Abscheidung grüner Flocken. H. ROSE (Pogg. 20, 152).

	H. ROSE.		
3NH <sup>3</sup>	51	89,69	89,93
CoO, SO <sup>3</sup>	77,5	60,31	60,07
3NH <sup>3</sup> + CoO, SO <sup>3</sup>	128,5	100,00	100,00

E. Schwefelsaures Kobaltoxydul-Ammoniak. — Rothe Krystalle = NH<sup>3</sup>O, SO<sup>3</sup> + CoO, SO<sup>3</sup> + 6Aq, mit denen des schwefelsauren Bittererdeammoniaks u. s. w. isomorph. MITSCHERLICH. vgl. PROUST (N. Gehl. 3, 411).

F. Iodkobalt-Ammoniak. — a. Drittelsaures. — Trocknes Iodkobalt erhitzt sich stark in einem Strom von trockenem Ammoniakgas, und schwillt unter Aufnahme von 28,695 Proc. zu einem rothgelben Pulver auf. RAMMELSBURG.

	RAMMELSBURG.		
3NH <sup>3</sup>	51	24,70	22,80
CoJ	155,5	75,30	77,70
3NH <sup>3</sup> , CoJ	206,5	100,00	100,00

b. Halbsaures. — Die concentrirte Lösung des Iodkobalts gibt mit Ammoniak einen röthlichweißen pulvrigen Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen, bis auf einige dunkelgrüne Flocken, zu einer violetten Flüssigkeit löst, die beim Erkalten tief roth wird, und bald kleine rosenrothe Krystalle absetzt, welche dieselbe Zusammensetzung haben, wie das röthlichweiße Pulver. — Die Krystalle lassen beim Erhitzen Iodkobalt, bei dessen Lösung in Wasser 19 Proc. grünes Kobaltoxydul-Iodkobalt bleiben, unter Entwicklung von Ammoniak und Wasser. Das, 3 bis 7 Proc. betragende, Wasser scheint nicht wesentlich; doch entweicht es erst über 100°, und lässt sich daher nicht ohne Zersetzung der Verbindung entfernen. Die Krystalle werden schon beim Trocknen an der Luft unter Entwicklung von Ammoniak bräunlich, dann grün. — Wasser scheidet aus den Krystallen, unter Freiwerden von Ammoniak, Kobaltoxydul-Iodkobalt in grünen Flocken ab; die farblose Flüssigkeit, welche viel Iod und wenig Kobalt hält, färbt sich an der Luft röthlich. RAMMELSBURG (Pogg. 48, 155).

	Nach Abzug des Wassers.		RAMMELSBURG.
2NH <sup>3</sup>	34	17,94	
CoJ	155,5	82,06	80,66
2NH <sup>3</sup> , CoJ	189,5	100,00	

G. Iodsaures Kobaltoxydul-Ammoniak. — Die rothbraune Lösung des iodsauren Kobaltoxyduls in Ammoniak

gibt bei Weingeistzusatz einen blass rosenrothen Niederschlag, welcher beim Erhitzen gelbbraun, dann schwarz wird, und Ammoniak, Iod, Sauerstoffgas und Wasser entwickelt. Auch Wasser zersetzt die Verbindung. RAMMELSBURG (Pogg. 44, 561).

H. *Bromkobalt-Ammoniak*. — Das trockne Bromkobalt verwandelt sich durch Absorption von Ammoniakgas in ein rothes, nach längerer Zeit sich brännendes Pulver. Dasselbe verliert beim Erhitzen sein Ammoniak; durch Wasser wird es sogleich in grüne Flocken zersetzt, welche auch nach dem Auswaschen noch Brom halten, und in eine hellbraune ammoniakalische Flüssigkeit, welche, über Vitriolöl verdunstet, eine braune amorphe Masse lässt, in Wasser unter Zurücklassung von braunem Oxydhydrat mit rothbrauner Farbe löslich. RAMMELSBURG (Pogg. 55, 245).

			RAMMELSBURG.
3NH <sup>3</sup>	51	32,09	31,3
CoBr	107,0	67,91	69,9
3NH <sup>3</sup> , CoBr	158,9	100,00	100,0

I. *Anderthalbbromkobalt-Ammoniak*? — Beim Uebersättigen einer concentrirten Lösung des Bromkobalts mit Ammoniak erhält man blaue Flocken und eine rothe Flüssigkeit; erstere werden an der Luft schnell grün, letztere wird braun und lässt selten wenige rothe quadratische Tafeln anschliessen. Diese geben beim Erhitzen Ammoniak und Hydrobrom-Ammoniak, dann Brom, und lassen grünes Bromkobalt. Sie lösen sich in Wasser mit rother Farbe; die Lösung trübt sich nach dem Kochen sehr bald, unter Freiwerden von Ammoniak und Fällung von braunem Oxydhydrat; Kali fällt aus ihr erst beim Kochen das Oxydhydrat. Die Krystalle sind vielleicht eine Verbindung von Anderthalbbromkobalt mit Ammoniak. — Wenn man die mit Ammoniak übersättigte und an der Luft braun gewordene Bromkobaltlösung, welche nicht durch Weingeist fällbar ist, gelinde verdunstet, so setzt sie braunes Oxydhydrat ab; hierauf filtrirt, trocknet sie über Vitriolöl zu einer braunen Masse aus, welche durch Waschen mit Weingeist von den beigemengten Krystallen des Hydrobrom-Ammoniaks befreit wird. Der braune Rückstand, in wenig Wasser gelöst und vom wiedererzeugten Kobaltoxydhydrat abfiltrirt, lässt bei Weingeistzusatz ein braunes, Ammoniak-haltendes Pulver fallen, in Wasser mit dunkler Farbe löslich, 20,39 Proc. Ammoniak, 22,67 Kobalt, 37,78 Brom und viel Wasser haltend, vielleicht =  $3\text{Co}^2\text{O}^3, 2\text{Co}^2\text{Br}^3, 15\text{NH}^3 + 20\text{Aq}$ . RAMMELSBURG.

K. *Bromsaures und Kobaltoxyd-Ammoniak*? — Bromsaures Kobaltoxydul bildet beim Erwärmen mit Ammoniak einen blauen, sich an der Luft grünenden Niederschlag und eine dunkelrothe Lösung, welche sich an der Luft dunkelbraun färbt und bei hinreichender Concentration in der Kälte einige rothe Nadeln absetzt. Hierauf abgedampft, trübt sie sich unter Absatz von braunem Oxydhydrat; hierauf filtrirt, mit etwas Ammoniak versetzt und über Vitriolöl verdunstet, setzt sie dunkelbraune, kugelige, Aggregate kleiner Krystalle

ab, die sich beim Eintrocknen leicht unter Aushauchen von Brom zersetzen. Dieselben zerfielen an der Luft ziemlich schnell zu einer braunen Masse; sie lösen sich klar in Wasser; sie entwickeln mit Salzsäure Chlor [Brom?], und mit Kali, unter Fällung von Oxydhydrat, Ammoniak.

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
7 NH <sup>3</sup>	119	11,85	11,85
Co <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	83	8,26	8,56
6 BrO <sup>5</sup>	694,4	69,14	67,96
12 HO	108	10,75	
	1004,4	100,00	

Hiernach wäre die Verbindung = NH<sup>3</sup>, Co<sup>2</sup>O<sup>3</sup> + 6(NH<sup>3</sup>, BrO<sup>5</sup>) + 12Aq, oder, wenn man, statt Kobaltoxyd, Kobaltsäure annimmt, = NH<sup>3</sup>, 2CO<sup>2</sup>, 6(NH<sup>3</sup>, BrO<sup>5</sup>) + 12Aq. — RAMMELSBERG berechnet aus seiner Analyse die Formel: (4NH<sup>3</sup> + Co<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, 3BrO<sup>5</sup> + 9Aq) + 2NH<sup>3</sup>BrO<sup>5</sup>.

L. *Chlorkobalt-Ammoniak*. — Trocknes Chlorkobalt verschluckt sehr begierig und unter Wärmeentwicklung 52,43 Proc. Ammoniakgas, zu einem voluminösen, sehr blassröthlichweißen Pulver aufschwellend. Dieses entwickelt beim Glühen viel Ammoniak und etwas Salmiak, und lässt eine blaue, nur theilweise in Wasser lösliche Masse. Das nicht geglühte Pulver gibt mit Wasser, unter Abscheidung grünen Oxyduls, eine rothbraune Lösung. H. ROSE (Pogg. 20, 157).

			H. ROSE.
2 NH <sup>3</sup>	34	34,38	34,40
CoCl	64,9	65,62	65,60
2 NH <sup>3</sup> , CoCl	98,9	100,00	100,00

M. *Fluorkobalt-flusssaures Ammoniak*, oder *Fluor-Kobaltammonium*. — Blassrothe, wenig in Wasser lösliche Krystallkörner. BERZELIUS.

N. *Salpetersaures Kobaltoxydul-Ammoniak*. — Durch Versetzen des (überschüssige Säure haltenden?) salpetersauren Kobaltoxyduls mit Ammoniak. — Luftbeständige, rosenrothe Würfel und Trichter, gleich dem Kochsalz, von urinosem Geschmack, welche sich im glühenden Tiegel wie salpetersaures Ammoniak entzünden. THÉNARD (Scher. J. 10, 426).

O. *Salpeter- und kobalt-saures Ammoniak*; oder *salpetersaures und Kobaltoxyd-Ammoniak*? — Die Lösung des völlig neutralen salpetersauren Kobaltoxyduls gibt mit Ammoniak einen blauen, sich bald grünenden Niederschlag; die Flüssigkeit bräunt sich an der Luft, und bei längerem Schütteln mit derselben in einem verschlossenen Gefäße löst sich unter Sauerstoffverschluckung am Ende aller grüne Niederschlag darin auf. (Nach WINKELBLECH löst sich der Niederschlag nur theilweise wieder auf.) Die erhaltene klare dunkelbraune Lösung setzt in der Kälte braune durchsichtige 4seitige Säulen ab. Hält die Kobaltlösung überschüssige Salpetersäure, so gibt sie mit Ammoniak ein klares rothes Gemisch, welches beim Schütteln mit Luft in dieselbe braune Flüssigkeit übergeht. Eine saure salpetersaure Kobaltlösung, in einer mit Sauerstoffgas gefüllten Röhre über Quecksilber mit Ammoniak übersättigt, wobei keine Trübung, und geschüttelt, verschluckt auf 87,5 Th. (1 At.) gelöstes

Gmelin, Chemie B. III.

Kobaltoxydul 3,9 Th. (fast  $\frac{1}{2}$  At.) Sauerstoffgas. Dieses spräche für die Bildung von Kobaltoxyd, wenn nicht angenommen werden könnte, dass ein Theil Kobalt als Oxydul in der Lösung bleibt, und wenn nicht einige Zersetzungen der Flüssigkeit, wie die Stickgasentwicklung durch Kali, für eine höhere Oxydationsstufe sprächen.

Die Krystalle lösen sich unzersetzt, mit brauner Farbe in wässrigem Ammoniak; aber in Wasser lösen sie sich nur theilweise, unter Entwicklung von Stickgas und Abscheidung von braunem Kobaltoxydhydrat; an der Luft werden sie matt und röthlich, wohl durch Verlust von Ammoniak und Anziehen von Kohlensäure. — Die durch Uebersättigen des salpetersauren Oxyduls mit Ammoniak und Schütteln mit Luft erhaltene braune Flüssigkeit entwickelt beim Erhitzen Stickgas und färbt sich roth, bleibt aber klar. (Nach Hess kann die Flüssigkeit ohne Zersetzung gekocht werden.) — Sie röthet sich an freier Luft, durch Verlust von Ammoniak und Anziehen von Kohlensäure, und setzt Oxydhydrat ab. Mit Kalilauge entwickelt sie bei gewöhnlicher Temperatur allmählig Stickgas unter Ausscheidung braunen Oxydhydrats. (Nach Hess gibt sie mit Kali nicht in der Kälte, aber in der Hitze einen schmutzig-grünen Niederschlag, und zwar ohne Gasentwicklung. Auch nach WINKELMANN entwickelt sich hierbei kein Stickgas. Ich brachte zu der in einer Röhre über Quecksilber stehenden braunen Flüssigkeit Kali und erhielt jedesmal Gasentwicklung.) Mit kalter Schwefel- oder Salpeter-Säure entwickelt sie Sauerstoffgas, unter blassrother Färbung. Gm.

Das schwefelsaure und salzsaure Salz zeigt gegen Ammoniak ein etwas abweichendes Verhalten:

Neutrales schwefelsaures Kobaltoxydul gibt mit Ammoniak einen starken blauen Niederschlag, welcher bald grün und bei längerem Schütteln mit Luft dunkelbraun wird, ohne sich zu lösen; die Flüssigkeit darüber erscheint roth. — Ist die schwefelsaure Lösung zuvor mit Schwefelsäure übersättigt, so gibt sie mit Ammoniak ein klares blassrothes Gemisch, welches beim Schütteln blassbraun wird, und in 24 Stunden einige durchsichtige braune Krystalltafeln absetzt, während sie blassroth erscheint.

Neutrales salzsaures Kobaltoxydul liefert mit Ammoniak einen starken blauen, sich bald grünenden, dann beim Schütteln mit Luft bräunenden Niederschlag, der sich nicht löst; die darüber stehende Flüssigkeit ist blassroth. — Wurde die Lösung zuvor mit Salmiak versetzt, so erhält man mit Ammoniak ein blassrothes klares Gemisch, welches sich beim Schütteln mit Luft in einem verschlossenen Gefäße bald hellbraun, dann dunkelbraun färbt und hierauf einen braunen Niederschlag gibt, während die Flüssigkeit wieder roth wird.

Mit schwefelsaurem Kobaltoxydulkali erzeugt Ammoniak einen blauen, dann grünen, dann braunen Niederschlag und eine farblose Flüssigkeit. Gm.

#### Kobalt und Kalium.

**A. Kobaltoxydul-Kali.** — a. Das Kobaltoxydul löst sich in schmelzendem Kalihydrat zu einer blauen, klaren Flüssigkeit auf, welche bei etwas längerem Erhitzen braun und fest wird, indem sich das Kobalt als Oxyd ausscheidet. Die blaue Flüssigkeit erstarrt zu einer blauen Masse. Gm.

b. Tröpfelt man eine Kobaltlösung in kochende concentrirte Kalilauge, so verwandelt sich der blaue Niederschlag zuerst in rothes Hydrat und löst sich dann mit blauer Farbe.

Die Lösung setzt bei der Verdünnung mit Wasser das Kobalt als Oxydulhydrat, und bei Luftzutritt als Oxyd ab. PROUST.

B. *Kohlensaures Kobaltoxydul-Kali.* — a. Vor dem Löthrohr auf Platin löst sich das Kobaltoxydul ziemlich reichlich in kohlensaurem Kali; die erkaltete Masse erscheint schwarz. BERZELIUS. — b. Das Hydrat und kohlensaure Oxydul, nicht das geglühte Oxydul, löst sich in concentrirtem kohlensauren Kali mit rother Farbe, sowohl durch Erhitzen, als durch Verdünnen mit Wasser fällbar. PROUST, GM.

C. *Schwefelsaures Kobaltoxydul-Kali.* — Rothe Krystalle von der Form des schwefelsauren Bittererde-Ammoniaks. MITSCHERLICH. Die Krystalle sind in Wasser etwas weniger löslich, als das schwefelsaure Kobaltoxydul. PROUST.

Krystallisirt, Berechnung nach MITSCHERLICH.	PROUST.
KO 47,3	21,58
CoO 37,5	17,15
2 SO <sup>3</sup> 80	36,58
6 HO 54	24,69
KO, SO <sup>3</sup> + CoO, SO <sup>3</sup> + 6 Aq 218,7	100,00

D. *Fluor-Kobaltkalium.* — Blassrothe, körnige, wenig in Wasser lösliche Krystalle. BERZELIUS.

#### Kobalt und Natrium.

A. *Kobaltoxydul-Natron.* — Das Kobaltoxydul verhält sich gegen Natron ähnlich, wie gegen Kali.

B. *Kohlensaures Kobaltoxydul-Natron.* — a. Vor dem Löthrohr auf Platin nimmt das kohlensaure Natron viel weniger Kobaltoxydul auf, als das kohlensaure Kali; die Masse ist im geschmolzenen Zustande bei durchfallendem Lichte röthlich, nach dem Erkalten erscheint sie grau. BERZELIUS. — b. Beim Uebersättigen eines Kobaltsalzes mit concentrirtem kohlensauren Natron löst sich der rothe Niederschlag mit rother Farbe wieder auf.

C und D. Im schmelzenden *Borax* oder *Phosphorsalz* löst sich das Oxydul zu einem klaren, so stark blaugefärbten Glase, dass es bei größeren Mengen von Oxydul schwarz erscheint.

#### Kobalt und Calcium.

*Unterphosphorigsaurer Kobaltoxydul-Kalk.* — Durch Kochen des unterphosphorigsauren Kalks mit überschüssigem klee-sauren Kobaltoxydul, und Abdampfen und Erkalten des Filtrats erhält man rothe, schnell verwitternde Oktaeder. Sie entwickeln beim Erhitzen in einer Retorte ein, nicht bei gewöhnlicher Temperatur entzündliches, Gemenge von Wasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas, und lassen einen Rückstand, welcher sich nicht in concentrirter Salzsäure löst, und dieser nicht einmal den Kalk mittheilt. H. ROSE (Pogg. 12, 295).

	Krystallisirt.		H. Rosz.
2 CaO	56	19,78	18,76
CoO	87,5	18,22	13,47
3 PO	118,8	41,67	
8 HO	72	25,38	
<hr/> 2(CaO, PO) + CoO, PO + 8Aq		283,7	100,00

## Kobalt und Magnium.

**Kobaltoxydul-Bittererde.** — a. Die Bittererde nimmt durch Glühen mit salpetersaurem Kobaltoxydul eine blass-rosenrothe Farbe an. Auch Bittererde-haltige Mineralien färben sich beim Glühen ihres Pulvers mit salpetersaurem Kobaltoxydul rosenroth, wenn sie weder Alaunerde, noch schweres Metalloxyd enthalten. **BERZELIUS.** — b. Fällt man ein Gemisch von neutralem salzsauren Kobaltoxydul und salzsaurer Bittererde durch Ammoniak, so entsteht ein grüner Niederschlag, nicht ganz 10 Proc. Bittererde haltend, welcher beim Auswaschen nicht braun wird, sondern grün bleibt, sich nicht in reinem und kohlsaurem Ammoniak, aber leicht, mit schmutziggelber Farbe in Salmiak löst, daraus durch Kali wieder fällbar, und welcher beim Glühen schwarzgrau wird. **BERZELIUS** (*Pogg.* 33, 126).

## Kobalt und Aluminium.

**Kobaltoxydul-Alaunerde.** — Glüht man Alaunerde oder einen alaunerdehaltigen Körper mit salpetersaurem Kobaltoxydul, oder den durch Fällen eines möglichst eisenfreien Gemisches von Alaun und Kobaltsalz mittelst eines Alkali's erhaltenen Niederschlag, so bleibt eine lebhaft blaue Verbindung. **LEITHNER'S Blau**, nach dem Ultramarin die vorzüglichste, unzerstörliche, blaue Farbe für Oelmalerei; dient auch auf Porcellan. Auch **THÉNARD'S Blau**, durch Glühen von Alaunerdehydrat mit phosphorsaurem oder arsensaurem Kobaltoxydul erhalten, gehört hierher.

## Kobalt und Silicium.

**A. Kieselsaures Kobaltoxydul.** — Die wässrige Lösung des Wasserglases erzeugt mit Kobaltsalzen einen schön blauen Niederschlag, der beim Trocknen sehr blass wird. **FUCHS** (*Kastn. Arch.* 5, 400). Die Lösung des vierfach-kieselsauren Natrons fällt nicht die Kobaltsalze. **WALCKER.**

**B. Gewässertes Fluor-Silicium-Kobalt oder flusssaures Kieselerde-Kobaltoxydul.** — Durch Auflösen des kohlsauren Kobaltoxyduls in Kieselflussssäure. Blassrothe Rhomboeder und 6seitige Säulen =  $\text{CoF}, \text{SiF}^2 + 7\text{Aq.}$ , leicht in Wasser löslich. **BERZELIUS.**

**C. Kobalt-Glas.** — Das Kobaltoxydul färbt die Glasflüsse satt und rein blau. — Durch Zusammenschmelzen gerösteter Kobalterze mit Quarzsand und Pottasche erhält man ein dunkelblaues Glas, welches beim Pulvern die *Smalte* liefert.

## Kobalt und Scheel.

**A. Scheelsaures Kobaltoxydul.** — a. *Einfach.* — Einfach-scheelsaure Alkalien geben mit neutralen Kobaltoxydul-

salzen einen nach dem Waschen und Trocknen violetten Niederschlag, welcher beim Rothglühen unter Wasserverlust grünblau und bei stärkerem Glühen unter einigem Zusammenbacken blauschwarz wird. Er löst sich nicht in Wasser und kalter Salpetersäure, unvollständig in Kleesäure, völlig in erwärmter Phosphor- oder Essig-Säure. ANTHON.

	Geglüht.		ANTHON.		Lufttrocken.		ANTHON.
CoO	37,5	23,91	23,6	CoO	37,5	21,37	21
WO <sup>3</sup>	120	76,19	76,4	WO <sup>3</sup>	120	68,38	68
				2HO	18	10,25	11

CoO, WO<sup>3</sup> 157,5 100,00 100,0 + 2Aq 175,5 100,00 100

b. *Zweifach*. — Durch Fällung mit zweifach-scheelsaurem Alkali. Rothbraun, nicht in Wasser, unvollständig in Kleesäure, völlig in erwärmter Phosphor- oder Essig-Säure und in Ammoniak löslich. ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 344).

	ANTHON.				ANTHON.		
CoO	37,5	13,52	14,28	CoO	37,5	12,31	13
2WO <sup>3</sup>	240	86,48	85,72	2WO <sup>3</sup>	240	78,82	78
				3HO	27	8,87	9

CoO, 2WO<sup>3</sup> 277,5 100,00 100,00 + 3Aq 304,5 100,00 100

B. *Dreifach-Schwefelscheelkobalt*. — CoS, WS<sup>3</sup>. — Das wässrige Gemisch von Dreifachschwefelscheelkalium und einem Kobaltoxydulsalz ist dunkelbraun und gibt in 24 Stunden einen schwarzen Niederschlag. BERZELIUS.

#### Kobalt und Molybdän.

A. *Molybdänsaures Kobaltoxydul*. — Schmutziggelber, nach dem Trocknen rother Niederschlag, durch Alkalien und durch stärkere Säuren zersetzbar. BERZELIUS.

B. *Dreifach-Schwefelmolybdänkobalt*. — Schwarzbrauner Niederschlag, mit schwärzer Farbe in der wässrigen Kaliumverbindung löslich. BERZELIUS.

C. *Vierfach-Schwefelmolybdänkobalt*. — Dunkelrothbrauner Niederschlag. BERZELIUS.

#### Kobalt und Vanad.

*Vanadsaures Kobaltoxydul*. — a. *Einfach*. — Röthlichstrohgelb, nicht in Wasser löslich. — b. *Saures*. — In Wasser löslich, daraus durch Weingeist als rostgelbes Pulver fällbar. BERZELIUS.

#### Kobalt und Chrom.

*Chromsaures Kobaltoxydul*. — Einfach-chromsaures Kali fällt die Kobaltsalze hellrothbraun, wohl als basisches Salz, da die Flüssigkeit pomeranzengelb bleibt. Gm.



## Kobalt und Mangan.

Uebermangansaurer Kali fällt nicht die Kobaltsalze. FROMHERZ.

**Manganhyperoxyd-Kobaltoxydul.** — *Schwarzer Erdkobold.* — Amorph, leicht zerreiblich, von erdigem und flachmuschligem Bruche und 2,22 spec. Gew.; braunschwarz. — Entwickelt beim Erhitzen Wasser und Sauerstoffgas, zum Theil auch arsenige Säure; schmilzt nicht vor dem Löthrohr; färbt Borax blau; gibt mit kohlensaurem Natron auf Platin Chamäleon, und auf Kohle in der innern Flamme ein weißes, wenig magnetisches Metall. Löst sich in kalter concentrirter Salzsäure mit brauner Farbe, die beim Erhitzen blau, dann beim Erkalten roth wird; beim Auflösen entwickelt sich viel Chlor. — Der von Saalfeld ist nach RAMMELSBERG (Pogg. 54, 351) zu betrachten als  $(\text{CoO}; \text{CuO})$ ,  $2\text{MnO}_2 + 4\text{Aq}$ ; doch fehlt hierfür viel Mangan.

	At.	Erdkobold.	RAMMELSBERG (von Saalfeld).	
KO			0,87	
BaO			0,50	
CoO	5	187,5	19,30	19,45
CuO	1	40	4,12	4,35
MnO	12	432	44,46	40,05
O	12	96	9,88	9,47
HO	24	216	22,24	21,24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			4,56	
		971,5	100,00	99,99

Der gelbe Erdkobold ist ein dichtes oder erdiges Gemenge von gewässertem arsensauren Kalk, Kobaltoxydul und Eisenoxyd, und hält oft auch etwas Antimon. RAMMELSBERG.

## Kobalt und Arsen.

**A. Arsen-Kobalt.** — a. Ein Gemenge aus 2 Th. Kobaltpulver und 3 Arsenpulver liefert beim Erhitzen, unter Entwicklung eines rothen Lichts, eine schwarzgraue, poröse Verbindung. GEHLEN.

b. Auf dem Blaufarbenwerke zu Modum bilden sich folgende 2 Legirungen: α. Büschelförmig-vereinigte, schief abgestumpfte rhombische Nadeln. — β. Grofse metallglänzende Tafeln. Th. SCHREIER u. FRANCIS (Pogg. 50, 518). Beide sind ungefähr  $5(\text{Fe}; \text{Co}; \text{Cu}), \text{As}$ .

	At.	SCHREIER u. FRANCIS.		At.	SCHREIER u. FRANCIS.	
		α			β	
Fe	5	135	10,21	10	270	24,86
Co	25	787,5	55,76	12	354	32,32
Cu			0,86	3	96	8,77
As	6	450	34,08	5	375	34,25
S			0,16			0,50

1322,5 100,00 100,80 1095 100,00 99,10

c. *Speiskobold.* — Xsystem regelmässig. Fig. 1, 2, 3, 4 u. 5; wenig spaltbar nach den Würfel- und Oktaeder-Flächen; spec. Gew. 6,5; härter als Apatit. Zinnweifs ins Stahlgraue, von grauschwarzem Pulver. — Gibt beim Glühen in einer Retorte ein Sublimat von Arsen und eine arsenärmere, nicht magnetische Verbindung. Entwickelt beim Erhitzen auf der Kohle reichlich Arsenrauch und schmilzt zu einer weissen spröden Metallkugel, welche nach dem Rösten Boraxglas blau färbt. BERZELIUS. Löst sich in erwärmter Salpetersäure unter Abscheidung arseniger Säure.

	Speiskobold.			STROMMEYER.		HOFMANN.		
	At.			a	At.		b	
Fe	2	54	8,99	3,42	7	189	11,42	11,71
Co	11	324,5	23,98	20,31	8	236	14,26	13,95
Ni					1	29,5	1,79	1,79
Cu				0,16				1,39
As	13	975	72,03	74,21	16	1200	72,53	70,37
Bi								0,01
S				0,88				0,66
		1353,5	100,00	98,98			1654,5	100,00
							98,88	

VARRENTRAPP.

	At.			c
Fe	2	54	4,72	4,95
Co	9	265,5	23,20	23,44
As	11	825	72,08	69,46
S				0,90
		1144,5	100,00	98,75

a ist krystallisirter Speiskobold von Riechelsdorf, — b derber grauer Speiskobold von Schneeberg, — c derber Speiskobold von Tunaberg, von 2,131 [?] spec. Gewicht. — Die allgemeine Formel des Speiskobolds wäre hiernach: (Co; Fe; Ni), As.

d. *Tesseralkies*, von Skutterud. —  $\text{Co}^2\text{As}_3$ . — Würfel, und Oktaeder mit den Flächen des Würfels, Dodekaeders und Leucitoeders, von 6,78 spec. Gew., zinnweiss. Gibt beim Rösten in einer offenen Glasröhre ein starkes Sublimat von Arsen und arseniger Säure. TH. SCHEERER (Pogg. 42, 553); WÖHLER (43, 592).

*Tesseralkies.*

SCHEERER.

WÖHLER.

Krystallisirt. Derb.

	Fe			1,51		
2 Co	59	20,77	20,01	1,3	1,4	
Cu			Spur	15,5	19,5	
3 As	225	79,23	77,84	79,2	79,0	
S			0,69			
		284	100,00	100,03	99,0	99,9

**B. Arsenigsaures Kobaltoxydul.** — Bildet nach PROUST selten das Innere der *Kobaltblüthe*. — Das durch Vermischen eines aufgelösten Kobaltsalzes mit arsenigsaurem Kali erhaltene erscheint als ein rosenrother Niederschlag, der beim Trocknen dunkelgefärbt und hornartig wird. — Entwickelt, in Glasgefäßen erhitzt, arsenige Säure, und färbt das Glas blau; wird durch erwärmtes Kali in Oxydul und eine blaue Flüssigkeit zersetzt, welche bei Wasserzusatz das gelöste Oxydul absetzt. Löst sich in Salpetersäure unter Entwicklung von Salpetergas auf; auch in Salzsäure und, mit dunkelrother Farbe, in Ammoniak löslich. PROUST.

**C. Arsensaures Kobaltoxydul.** — a. *Drittel.* — Findet sich als *Kobaltblüthe*, welche nach KERNSTEN bloß durch Verwitterung des Speiskobolds, nicht auch des Kobaltglanzes, entsteht. — Lange nadel-förmige rhombische Säulen; spec. Gew. 2,84 bis 3,0; wenig härter als Gyps; durchscheinend bis zum Durchsichtigen; kermesin-, colomblin- oder pfirsichblüth-roth, von gleichgefärbtem Pulver. — Wird am Lichte, unter schwachem, wohl in Wasser bestehenden, Gewichtsverlust, blässer und auf der Oberfläche undurchsichtig. Verliert beim Erhitzen in einer Glasröhre, ohne arsenige Säure zu liefern, sein Wasser, die letzten Antheile jedoch erst bei anhaltendem starken Rothglühen; der Rückstand

ist smaltoblau, wenn aber arsensaures Eisenoxydul beigemischt ist, grün oder braun. So ist auch die grüne Kobaltblüthe wasserfreies eisenhaltendes arsensaures Kobaltoxydul. KERSTEN (*Pogg.* 60, 251). Auf der Kohle vor dem Löthrohr gibt die Kobaltblüthe Arsenrauch, und schmilzt in der innern Flamme zu einer grauen Kugel von Arsenkobalt; sie färbt Borax blau. Mit erwärmter Kalilauge gibt die Kobaltblüthe unter Ausscheidung von schwarzem Oxydul eine blaue Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser das gelöste Kobaltoxydul absetzt. PROUST, KERSTEN. — Die Kobaltblüthe löst sich nicht in Wasser, leicht, mit hellrother Farbe, in Salz- oder Salpeter-Säure, ohne mit letzterer arsenige Säure auszuschcheiden, oder beim Erhitzen Stickoxydgas zu entwickeln. PROUST. Sie löst sich in Ammoniak mit dunkelrother Farbe. Sie löst sich in einer verdünnten Lösung des Eisenvitriols; beim Abdampfen scheidet sich weißes krystallisches arsensaures Eisenoxydul ab, während schwefelsaures Kobaltoxydul gelöst bleibt. KERSTEN. — Künstlich erhält man das Salz durch Fällung eines Kobaltsalzes mit phosphorsaurem Natron als einen pfirsichblüthroten, zu einer dunkeln, hornartigen Masse austrocknenden Niederschlag.

Kobaltblüthe.				KERSTEN.		KERSTEN.			
	At.			a	At.			b	
CoO	3	112,5	37,57	36,52	8	300	33,48	33,42	
FeO				1,01	1	35	3,91	4,01	
NiO				Spur					
AsO <sup>5</sup>	1	115	38,39	38,43	3	345	38,50	38,30	
HO	8	72	24,04	24,10	24	216	24,11	24,09	
299,5				100,00	896		100,00	99,82	
				At.	KERSTEN.				
				c					
CaO	3		84	7,18	8,00				
CoO	9		337,5	28,86	29,19				
AsO <sup>5</sup>	4		460	39,88	39,10				
HO	32		288	24,63	23,90				
1169,5				100,00	99,19				

a ist von der Grube Wolfgang-Maassen bei Schneeberg, — b von der Rappoldgrube bei Schneeberg, — c von der Daniel-Grube bei Schneeberg; diese eigenthümliche Kobaltblüthe c, in welcher ein Theil des Kobaltoxyduls durch Kalk vertreten ist, erscheint in kleinen, aus sternförmig auseinanderlaufenden Nadeln bestehenden, perlglänzenden, hellrosenrothen Kugeln, von weißem Pulver; sie wird beim Glühen violett, ohne arsenige Säure zu entwickeln. a, b und c wurden vor der Analyse bei 100° getrocknet. Die Formel:  $3\text{CoO}, \text{AsO}_5 + 8\text{Aq}$  entspricht der des Vivianits (III, 211). KERSTEN.

**Kobaltbeschlag.** — Traubig, nierenförmig oder derb; schuppig oder erdig; undurchsichtig, pfirsichblüthroth bis blass rosenroth. — Entsteht durch Verwitterung des Speiskobolds, auf welchem er unmittelbar aufsteht. Ist als ein Gemenge von Kobaltblüthe und arseniger Säure und oft auch von etwas Kobaltvitriol zu betrachten. Entwickelt bei schwachem Erhitzen erst Wasser, dann viel arsenige Säure, kein metallisches Arsen, und lässt einen violetten, oder, bei Eisengehalt, schmutzigen braunen Rückstand, welcher sich in Salpetersäure nur dann unter schwacher Stickoxydentwicklung löst, wenn Eisen vorhanden ist; die Lösung hält Arsensäure, Kobaltoxydul und Eisenoxyd, keine arsenige Säure. Heißes Wasser zieht aus dem Kobaltbeschlag die arsenige Säure, nebst dem etwa vorhandenen Kobaltvitriol aus. Indem das Grubenwasser aus dem Kobaltbeschlag die arsenige Säure auszieht, bleibt die Kobaltblüthe übrig. KERSTEN (*Pogg.* 60, 251).

	K E R S T E N.			
	a	b	c	d
CoO	16,60	18,30		
FeO	2,10			
AsO <sup>5</sup>	19,10	20,00		
HO	11,90	12,13	12,4	12,5
AsO <sup>3</sup>	54,00	48,10	53,2	50,1
CaO		Spur		
NiO	Spur	Spur		
SO <sup>3</sup>	Spur	Spur		
	99,70	98,58		

a ist Kobaltbeschlag von der Grube W. Maafsen bei Schneeberg, — b von der Grube M. Röbling bei Annaberg, — c u. d von der Grube Daniel bei Schneeberg.

Im Handel kommt basisch-arsensaures Kobaltoxydul vor: 1. Auf nassem Wege bereitet, *Chaux metallique*. Man fügt zu der Lösung des Kobaltglanzes in Salpetersäure oder Salpeter-Schwefelsäure so lange kohlensaures Kali, als ein weißer Niederschlag von arsensaurem Eisenoxyd entsteht, und fällt aus dem Filtrat durch mehr kohlensaures Kali das arsensaure Kobaltoxydul. — 2. Man schmelzt den Kobaltglanz mit der doppelten Menge Pottasche, wäscht mit Wasser aus, welches Schwefelkalium nebst Arsen, Eisen und Kupfer aufnimmt, schmelzt den weißen Regulus nochmals mit Pottasche, benutzt die sich hierbei bildende blaue Schlacke zur Bereitung von Smalte (III, 324), und röstet das erhaltene eisenfreie Arsenkobalt nach dem Pulvern zuerst bei gelinder, dann bei heftiger Hitze, bis es in ein röthliches Pulver verwandelt ist.

b. *Saures*. — Die Lösung des Kobaltoxydulhydrats oder des drittel-arsensauren Kobaltoxyduls in überschüssiger Arsensäure, im Vacuum über Vitriolöl verdunstet, liefert pfirsichblüthrothe sternförmig und zu Kugeln vereinigte Nadeln, der Kobaltblüthe ähnlich, aber in Wasser löslich. Hängt man in die Lösung an einem Drathe Kalkspathstücke, so setzen sich an diese kleine kermesinrothe Nadeln an, größtentheils aus arsensaurem Kalk bestehend. KERSTEN (Pogg. 60, 266).

D. *Dreifach-Schwefelarsen kobalt*. —  $2\text{CoS}, \text{AsS}^3$ . — Dunkelbrauner, sich erst allmählig völlig aus der Flüssigkeit absetzender, nach dem Trocknen schwarz erscheinender Niederschlag, im Ueberschusse der wässrigen Natriumverbindung löslich. Entwickelt bei der Destillation Operment, und lässt eine metallische, graue, ungeschmolzene Masse, welche noch Schwefel und Arsen enthält, vielleicht dem Kobaltglanze ähnlich. BERZELIUS.

E. *Fünffach-Schwefelarsen kobalt*. —  $2\text{CoS}, \text{AsS}^3$ . — Dunkelbrauner, nach dem Trocknen schwarzer Niederschlag, im Ueberschusse der zur Fällung angewandten wässrigen Natriumverbindung mit tief dunkelbrauner Farbe löslich. BERZELIUS.

F. *Schwefelkobalt-Arsen kobalt*. —  $\text{CoAs}, \text{CoS}^2$ . — *Kobaltglanz*. — Xsystem regulär. Fig. 1, 2, 3, 18, 19; spaltbar nach den Würfelflächen; härter als Apatit; von 6,2 bis 6,3 spec. Gew. Röthlich silberweiß, von grauschwarzem Pulver. — Verändert sich nicht, bei abgehaltener Luft erhitzt; entwickelt in einer offenen Röhre erst bei starkem Glühen arsenige Säure und schweflige Säure (und lässt ein

schmutzig-violettes Pulver, SCHERRER); gibt auf der Kohle starken Arsenrauch, und lässt sich nach einigem Rösten zu grauweissem spröden Arsenkobalt schmelzen. Färbt nach dem Rösten Borax blau. BERZELIUS. — Beim Weissglühen im Kohlentiegel verwandelt sich der Kobaltglanz zuerst unter einem, 32,2 Proc. betragenden, Verlust von  $\text{AsS}_2$  (Realgar) in  $\text{Co}^2\text{As}$ ,  $2\text{CoS}$  [ $2(\text{CoAs}, \text{CoS}_2) = \text{AsS}_2 + \text{Co}^4\text{AsS}_2$ ]; dann bei anhaltender sehr heftiger Hitze geht er unter Entwicklung von Schwefel [als Schwefelkohlenstoff?] in  $\text{Co}^4\text{As}$  über, welches aber noch 5 bis 6 Proc. Schwefel zu enthalten pflegt. Bei mäßigem Glühen von 100 Th. Kobaltglanz mit 300 Th. Blei erhält man a. 398 Th. Blei (welches 97 Proc. Blei, und ausserdem Schwefel, Arsen, Kobalt, Eisen und Kupfer hält) und b. 64,5 Arsenkobalt (49,41 Proc. Kobalt, 84,38 Arsen, 1,24 Schwefel und kleine Mengen von Eisen, Kupfer und Quarz haltend). BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 62, 116; auch *J. pr. Chem.* 10, 15). — Der Kobaltglanz löst sich in Salpetersäure unter Wärmeentwicklung und Ausscheidung arseniger Säure.

	At.	Kobaltglanz. STROMEYER (von Skutterud).		
Co	2	59	85,54	88,10
Fe				3,33
- As	1	75	45,18	43,47
S	2	32	19,28	20,08
		166	100,00	99,88

#### Kobalt und Antimon.

A. *Antimon-Kobalt*. — 1 Th. Kobaltpulver verbindet sich mit 2 Antimonpulver in der Wärme, unter Feuerentwicklung, zu einer zusammengebackenen, eisengrauen Masse, die durch den Strich metallglänzend wird. GEHLEN.

B. *Antimonsaures Kobaltoxydul*. — Im wasserhaltenden Zustande blassviolette, voluminöse, nicht krystallisches Pulver; wird im Feuer durch Verlust von Wasser schwarzgrün; zeigt bei stärkerer Erhitzung ein Erglimmen und erscheint jetzt weifs. — In Wasser wenig löslich. BERZELIUS.

C. *Antimonsaures Kobaltoxydul*. — Man mischt kochend-heifs ein wässriges Kobaltsalz mit wässrigem antimonsauren Kali. Schön rosenrothes Krystallmehl, welches beim Erhitzen violblau, und bei gänzlicher Entfernung des Wassers schwarzgrau wird. Erglimmt in der Glühhitze sehr lebhaft, und wird dadurch röthlichweifs. — Wenig in Wasser löslich. BERZELIUS.

D. *Fünffach-Schwefelantimonkobalt*. —  $3\text{CoS}, \text{SbS}_5$ . — Durch Fällung eines Kobaltsalzes, welches vorwalten darf, mit dem Salz von SCHLIPPE, erhält man einen schwarzen Niederschlag, welcher sich an der Luft allmählig oxydirt, und welcher durch erhitzte Salzsäure zersetzt wird. RAMMELSBURG (*Pogg.* 52, 236).

#### Kobalt und Tellur.

A. *Tellurisaures Kobaltoxydul*. — Dunkelpurpurfarbiger Niederschlag. BERZELIUS.

B. *Tellursaures Kobaltoxydul*. — Voluminöse, bläulich-purpurfarbige Flocken. BERZELIUS.

**C. Zweifach-Schwefeltellurkobalt.** — Schwarzer Niederschlag. **BERZELIUS.**

#### Kobalt und Zink.

**A. Kobalt-Zink.** — 1 Th. Kobaltpulver, mit 2 Zinkspänen erhitzt, liefert unter Entwicklung rothen Lichts eine graue, schwammige Verbindung, die durch den Strich metallglänzend wird. **GEHLEN.**

**B. Kobaltoxydul-Zinkoxyd.** — *RINMAN's Grün.* — 1. Man fällt ein Gemisch von schwefelsaurem Zinkoxyd und von schwefelsaurem Kobaltoxydul durch kohlensaures Natron, und glüht den ausgewaschenen Niederschlag. — 2. Man dampft salpetersaures Kobaltoxydul mit reinem oder salpetersaurem Zinkoxyd zur Trockne ab und glüht. — Grüne, dauerhafte Farbe.

**C. Schwefelsaures Kobalt-Zinkoxyd.** — Grofse, rothe, 4seitige Säulen, an der Luft in ein weisses Pulver zerfallend. **LINK** (*Crell Ann.* 1790, 1, 82).

#### Kobalt und Zinn.

**A. Kobalt-Zinn.** — Hellviolett, etwas ductil.

**B. Zinnsaures Kobaltoxydul.** — Durch Vermischen des zinnsauren Kali's mit einem aufgelösten Kobaltsalze. Bläulicher Niederschlag, welcher durch das Auswaschen röthlich, durch das Trocknen dunkelbraun und von muschligem Bruche, durch das Pulverisiren fleischfarben, durch das Rothglühen schwarz und durch das Weifsglühen hellblau wird. **BERZELIUS.**

#### Kobalt und Eisen.

**Kobalt-Eisen.** — Sehr hart, schwer zerbrechlich.

Fernere Verbindungen des Kobalts.

Mit Nickel, Kupfer, Quecksilber und Gold.

## VIER UND DREISSIGSTES CAPITEL.

## N I C K E L.

- CRONSTEDT. *Abhandl. der Schwed. Akad. der Wissensch.* 1751, 293 u. 1754, 38.  
 BERGMAN de niccolo. *Opusc.* 2, 231; 3, 459 u. 4, 374.  
 RICHTER. *A. Gehl.* 2, 61; 3, 244 u. 444; 5, 699.  
 BUCHOLZ. *A. Gehl.* 2, 282; 3, 201.  
 THÉNARD. *Ann. Chim.* 50, 117; auch *A. Gehl.* 4, 281.  
 PROUST. *J. Phys.* 57, 169; 63, 442; auch *A. Gehl.* 2, 53; *N. Gehl.* 3, 435.  
 TUPPUTI. *Ann. Chim.* 78, 133; 79, 153.  
 LAMPADIUS. *Schw.* 10, 114.  
 LAUGIER. *Ann. Chim. Phys.* 9, 267; auch *N. Tr.* 3, 2, 93.  
 BRETHIER. *Ann. Chim. Phys.* 18, 52; auch *Schw.* 28, 148. — *Ann. Chim. Phys.* 33, 40; auch *Schw.* 48, 262. — *Ann. Chim. Phys.* 35, 94; auch *Schw.* 42, 89.  
 BERZELIUS. *Schw.* 32, 156.  
 LASAIGNE. *Ann. Chim. Phys.* 21, 255; auch *N. Tr.* 9, 1, 160; *Ausz. Schw.* 39, 108.  
 ERMANN über das Nickel und Weiskupfer. *Lepz.* 1827. — *J. pr. Chem.* 7, 248.

*Nickel, Niccolum.*

**Geschichte.** CRONSTEDT entdeckte 1751 in dem KupfERNickel das Nickel als eigenthümliches Metall. BERGMAN, RICHTER, PROUST und TUPPUTI erforschten vorzüglich seine chemischen Verhältnisse.

**Vorkommen.** Als arsensaures Nickeloxydul im Nickelocher; als Schwefelnickel im Haarkies; als Schwefelarsennickel im Nickelglanz; als Schwefelantimonnickel im Nickelspießglanz; als Schwefelwismuthnickel im Nickelwismuthglanz; als Schwefelnickelisen im Eisen-nickelkies; als Arsennickel im Plakodin, KupfERNickel und Arsenik-nickel; mit Antimon als Antimonnickel; mit Eisen im Meteorisen. — In kleiner Menge im Nadelierz, in manchem Magnetkies und Speiskobold; im Kupfermanganerz; als grünfärbendes Princip in der grünen Chrysopraserde, im Chrysopras und, einer Spur nach, in manchem Olivin.

**Darstellung.** Vorzüglich aus dem KupfERNickel, und aus der Kobaltspeise. — Die Kobaltspeise setzt sich in den Glashäfen, in welchen zum Behuf der Smaltebereitung auf den Blaufarbenwerken der, mit KupfERNickel gemengte, geröstete Speiskobold mit kohlensaurem Kali und Quarzpulver zusammengeschmolzen wird, als eine metallische Legirung unter das blaue Glas, sofern sich das Nickel beim Rosten nicht so leicht oxydirt, wie das Kobalt. Sie hält, außer Nickel, vorzüglich Kupfer, Eisen, Kobalt, Mangan, Wismuth, Antimon, Arsen und Schwefel. Es folgen einige Analysen der Kobaltspeise: a von unbekannter Herkunft; b aus dem böhmischen Erzgebirge (*J. pr. Chem.* 9, 12); c auf der Neusilberfabrik von HERNINGEN, zuvor einem Reinigungsprocess unterworfen; großblättrig (*Pogg.* 50, 512).

	a. BERTHIER.	b. ANTHON.	c. FRANCIS.
Fe		1,1	10,06
Co	3,2	1,3	3,28
Ni	49,0	36,2	52,53
Cu	1,6	1,5	
Bi		21,5	
Sb	Spur		
As	27,8	29,9	34,07
S	7,8	6,9	1,01
Sand	0,6		
	100,0	98,4	101,00

Das Kupfernickel oder die Kobaltspeise wird meistens im gepulverten Zustande geröstet (zuerst bei gelinder Hitze, um das Zusammenkleben zu verhüten), wodurch das meiste Arsen entfernt und das Nickel oxydirt und dadurch Salpetersäure gespart wird. Da beim Rösten ein Theil des Arsens als Arsensäure bei dem Nickeloxydul bleibt, so hat man das Geröstete wiederholt innig mit Kohlenstaub zu mengen und wieder zu rösten, so lange sich noch Arsendämpfe entwickeln. ERDMANN stellt die geröstete Kobaltspeise, mit Wasser befeuchtet, in den Keller bis zur Hydratbildung, wodurch sie leichter löslich wird.

1. LAUGIER löst das geröstete Kupfernickel oder die Speise in Salpetersäure, leitet durch die verdünnte, etwas überschüssige Säure enthaltende, Lösung so lange Hydrothiongas, bis alles Arsen, Kupfer, Wismuth und Antimon gefällt ist, filtrirt, schlägt durch kohlensaures Natron alles Eisen, Kobalt und Nickel nieder, und behandelt den wohl- ausgewaschenen Niederschlag mit Kleesäure und dann mit Ammoniak, wie (III, 298) angegeben ist, und wiederholt namentlich die Auflösung des kleesauren Nickels in wässrigem Ammoniak so oft, bis die über dem erzeugten Niederschlag stehende Flüssigkeit nicht mehr rothgefärbt, und überhaupt kobaltfrei ist.

2. BERTHIER löst geröstete Kobaltspeise oder geröstetes Kupfernickel, nebst einer solchen Menge von Eisen, als durch vorläufige Versuche zur Trennung der Arsensäure erforderlich gefunden worden ist, in kochender Salpetersalzsäure, welche überschüssige Salpetersäure enthält, dampft die Lösung zur Trockne ab, nimmt den Rückstand in Wasser auf, wobei viel arsensaures Eisenoxyd ungelöst bleibt, und versetzt das Filtrat unter Umrühren so lange mit kohlensaurem Natron, bis der Niederschlag grün werden will, wodurch alles arsensaure Eisenoxyd nebst einem Theil des Kupferoxyds gefällt wird. Wird der anfangs welfse Niederschlag zuletzt nicht braun, so könnte das Eisenoxyd nicht hinreichen, um alle Arsensäure mit sich niederzureißen, und es ist noch etwas salzsaures Eisenoxyd, dann wieder behutsam kohlensaures Natron zuzufügen. Hierauf schlägt er aus dem Filtrat das übrige Kupfer durch Hydrothion nieder, fällt das Filtrat in der Siedhitze völlig durch kohlensaures Natron, vertheilt den ausgewaschenen, aus kohlensaurem Kobalt- und Nickel-Oxydul bestehenden Niederschlag in Wasser, leitet Chlorgas hindurch, so lange dieses noch



verschluckt wird, lässt das überschüssig absorbirte Chlor durch Aussetzen der Flüssigkeit an die Luft verdunsten, und filtrirt. Das Filtrat hält kobaltfreies salzsaures Nickeloxydul, welches durch ein Alkali gefällt werden kann. Auf dem Filter bleibt alles Kobalt nebst einem Theil des Nickels als Kobaltoxyd und Nickelhyperoxyd. Bei vorwaltendem Kobalt würde allerdings der Rückstand auf dem Filter bloß aus Kobaltoxyd bestehen; dann würde sich aber auch in dem Filtrate salzsaures Kobaltoxydul befinden. — Hiervon weicht die ältere Methode BERTHIER's in folgenden Punkten ab: Es wird kein Eisen zu dem aufzulösenden Nickelerze gesetzt, sondern die nach dem Abdampfen zur Trockne mit Wasser erhaltene Lösung wird erst so lange mit kohlensaurem Natron versetzt, bis der anfangs weißse Niederschlag (von arsensaurem Eisenoxyd) Farbe annehmen will, dann filtrirt, mit einer zur Abscheidung der Arsensäure hinreichenden Menge salzsaurem Eisenoxyd gemischt, und wieder behutsam mit kohlensaurem Natron versetzt, wo zuerst arsensaures Eisenoxyd nebst Kupferoxyd, dann Eisenoxydhydrat niederfällt. Hierauf filtrirt BERTHIER, und fällt entweder das übrige Eisen nebst dem Nickel und Kobalt, um es nach LAUGIER's Methode mit Kleesäure und Ammoniak zu behandeln; oder er schlägt durch behutsam zugesetztes kohlensaures Natron zuerst Eisen und Kobalt, dann ein Gemisch aus Kobalt und Nickel, dann, nach der Filtration, reines Nickel nieder, und zwar dieses, bei Gegenwart von Mangan, in der Kälte, damit das Mangan gelöst bleibe.

3. TURRUT löst die gepulverte Speise in  $2\frac{1}{2}$  Th. Salpetersäure und gleichviel Wasser auf, wobei sich der Schwefel absondert; scheidet durch Abdampfen der Auflösung bis auf  $\frac{1}{4}$  den größten Theil der arsenigen Säure ab, filtrirt sie, versetzt sie noch warm unter fleißigem Bewegen so lange mit kohlensaurem Natron oder Kali, bis der anfangs gelbweiße Niederschlag von arsensaurem Eisenoxyd, dann rosenfarbene Niederschlag von arsensaurem Kobaltoxydul, nebst wenig arsensaurem Kupferoxyd und Manganoxydul schmutzgrün zu werden anfängt. Aus der filtrirten, mit wenig Säure und sehr viel Wasser gemischten Flüssigkeit schlägt TURRUT das Arsen durch Hydrothiongas nieder, bis die mit Hydrothion gesättigte Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche 24 Stunden lang den Geruch nach Hydrothion behält, worauf er filtrirt, kocht, und das Nickel als kohlensaures Salz durch ein kohlensaures Alkali fällt. — Nach LAUGIER fällt das arsensaure Nickeloxydul zugleich mit dem arsensauren Kobaltoxydul nieder, und dem zuletzt erhaltenen Nickelniederschlage ist noch Kobalt und Eisen beigemengt. — Auch kann man die Lösung der Speise in Salpetersäure nach dem Verdünnen mit Wasser durch Hydrothion fällen, und aufkochen, dann das Filtrat [nach längerem Kochen zur höheren Oxydation des Eisens] mit so viel Kali versetzen, dass neben sämmtlichem Eisenoxyd etwas Nickeloxydul niederfällt, und der Niederschlag nach längerem Kochen zwar braun erscheint, aber grüne Flocken beigemengt enthält; hierauf versetzt man das Filtrat mit so viel Kali, dass die Flüssigkeit nur noch blassgrün erscheint, und kocht  $\frac{1}{2}$  Stunde lang. Da das Kobaltoxydul größere Affinität zur Salpetersäure hat, als das Nickeloxydul, so geht ersteres völlig in die Flüssigkeit über, und das Nickeloxydul wird ganz oder größtentheils gefällt. ANTON (Exper. 59, 44). — Diese Methode ist unsicher; ist zuviel Kali zugesetzt, oder ist zuviel Kobaltoxydul vorhanden, so löst sich dieses beim Kochen

nicht mehr vollständig auf; obachin oxydirt es sich bei Luftzutritt höher, und wirkt dann nicht mehr fällend auf das gelöst gebliebene Nickel-oxydul. *BERZELIUS (Jahresber. 18, 152).*

4. Man mengt die geröstete Speise mit einer ungenügenden Menge von Salpetersäure, verdünnt die Masse nach hinreichender Einwirkung in der Kälte oder Wärme mit Wasser, decanthirt die Flüssigkeit vom niedergefallenen basischen Wismuthsalze, bringt sie zum Sieden (im Großen in einem Kupferkessel), fügt kleine Antheile von Kalkmilch hinzu, bis eine filtrirte Probe nicht mehr gelbgrün, sondern blaugrün erscheint, und mit Kali einen Niederschlag gibt, welcher mit Borax vor dem Löthrohr auf der Kohle einen unsmelzbaren Nickelschwamm liefert. So lange Schmelzung eintritt, ist noch Arsen vorhanden, und weiterer Zusatz von Kalk erforderlich; man wende lieber etwas zu viel Kalk an, um sicher zu sein, dass alles Arsen beseitigt wird. Hierauf wird filtrirt, und das Nickel durch eisenfreie Kalkmilch gefällt. *ERDMANN.*

5. *PAOUX* erhitzt geröstetes Kupfernickel mit verdünnter Schwefelsäure, schlägt aus der filtrirten Auflösung so lange durch kohlen-saures Kali arsensaures Eisenoxyd nieder, bis Cyaneisenkalium kein Eisen in der Flüssigkeit mehr verräth. Durch die von Neuem filtrirte Flüssigkeit leitet er so lange Hydrothiongas, um das Arsen, Kupfer und Wismuth zu fällen, bis die mit Hydrothion gesättigte Flüssigkeit in einer verstopften Flasche selbst nach 24 Stunden den Geruch nach Hydrothion behält. Die nochmals filtrirte Flüssigkeit wird abgedampft, wo schwefelsaures Nickeloxydulkali vorzugsweise anschießt, während das Kobaltsalz größtentheils aufgelöst bleibt; ersteres befreit man durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren vom anhängenden Kobaltsalze, worauf man aus seiner Auflösung durch kohlen-saures Kali kohlen-saures Nickeloxydul fällt. — *THOMSON (Ann. Phil. 14, 144)* digerirt gepulverte Speise mit verdünnter Schwefelsäure, unter öfterem Zufügen von etwas Salpetersäure, so lange diese noch Wirkung zeigt, giest die grüne Auflösung von der arsenigen Säure ab, dampft ab, und erkältet, wo fast reines schwefelsaures Nickeloxydul anschießt; die nicht mehr krystallisationsfähige Mutterlauge befreit er durch Hydrothion von der Arsensäure, worauf sie beim Abdampfen wieder schwefelsaures Nickeloxydul anschießen lässt. Sämmtliche Krystalle dieses Salzes reinigt er durch mehrmaliges Auflösen und Krystallisiren, worauf er es durch kohlen-saures Kali zersetzt.

6. Man rührt die geröstete Speise mit Vitriolöl zu einem Brei an, erhitzt ihn erst gelinde, hierauf allmähig bis zum Glühen, um die übrigen schwefelsauren Salze zu zerstören, zieht die noch heiße Masse mit Wasser aus, löst im erhitzten Filtrat, welches noch etwas arsensaures Eisenoxyd hält, schwefelsaures Kali (den Rückstand der Salpetersäurebereitung), stellt durch Abdampfen und Erkälten Krystalle des schwefelsauren Nickeloxydul-Kali's dar, glüht diese gelinde, um das anhängende arsensaure Eisenoxyd unlöslich zu machen, löst in Wasser, und schlägt aus dem Filtrat durch kohlen-saures Kali kohlen-saures Nickeloxydul nieder. Man er-

hält so völlig reines Nickel, doch zieht die Schwefelsäure nicht alles Nickel aus der Speise aus, und das Krystallisiren ist umständlich. **ERDMANN.**

7. Man erhitzt 1 Th. sorgfältig geröstete Speise mit 1 Th. Flussspathpulver und 3 bis  $3\frac{1}{2}$  Th. Vitriolöl im Bleikessel unter fleißigem Umrühren über  $100^{\circ}$ , jedoch so, dass vom reichlich aufsteigenden Dampf des Fluorarsens nichts eingeathmet wird, bis die Masse trocken ist, nimmt sie heraus, brennt sie nach dem Zerschlagen gelinde im Flammofen, kocht sie mit Wasser aus, und fällt aus der vom Gyps abfiltrirten Flüssigkeit auf gewöhnliche Weise das Eisenoxyd. Das Filtrat gibt zwar noch mit Hydrothion einen gelben Niederschlag, der jedoch kein Arsen hält. **LIEBIG** (*Pogg.* 18, 186). Weitere Reinigung von Kalk und Kobalt ist nöthig. Nach **DURLOS** (*Schw.* 60, 355) ist eine Platinschale statt des Bleikessels erforderlich, wenn alles Arsen verjagt werden soll, weil das Blei einen Theil des Arsens reducirt.

8. Man löst die geröstete Speise in concentrirter Salzsäure, filtrirt, dampft ab, erhitzt fast bis zum Glühen, und zieht mit Wasser aus. Dieses löst arsensaures Eisenoxyd, und, falls es an Eisenoxyd zur Bindung sämmtlicher Arsensäure fehlt, auch arsensaures Nickeloxydul und Kobaltoxydul. Die Lösung hält noch weiter zu reinigendes, salzsaures Nickeloxydul. **BERZELIUS.**

9. Man löst die geröstete Speise in Salzsäure, welche bloß einige Proc. Schwefel und metallisch gebliebene Körner zurücklässt; verdünnt mit Wasser, filtrirt vom gefällten Wismuthoxyd-Chlorwismuth ab, erhitzt das Filtrat im Kessel bis zum Sieden, fügt salzsaures Eisenoxyd, dann, unter fortwährendem Kochen, so lange Kalkmilch in kleinen Antheilen hinzu, bis eine abfiltrirte Probe die bei (4) angegebenen Verhältnisse zeigt, und fällt aus dem Filtrat das Nickel durch eisenfreie Kalkmilch. Auch bei dieser Methode wende man lieber etwas zu viel, als zu wenig, salzsaures Eisenoxyd und Kalkmilch an; sie hat vor den Methoden 4 und 6 den Vorzug, und eignet sich vorzüglich zur Darstellung im Großen. **ERDMANN.**

10. Man verfährt mit ungerösteter Kobaltspeise nach der bei der Darstellung des Kobalts unter (6) (*III*, 299) angegebenen Weise; das Schwefelnickel zeigt sich schon nach einmaligem Schmelzen mit kohlensaurem Kali und Schwefel, und Auswaschen mit Wasser arsenfrei, und wird nach dem Auflösen in Salpetersäure oder Salpeter-Schwefelsäure weiter behandelt. **WÖHLER** (*Pogg.* 6, 227).

11. Man schmelzt 100 Th. ungeröstete gepulverte Speise mit 40 Th. Salpeter. Das Gemenge erglüht, bläht sich etwas auf, schmilzt bei starker Hitze völlig, und liefert 1. eine braune, durchscheinende krystallische, aus schwefelsaurem Kali bestehende und wenig Kobalt haltende obere Schlackenschicht; 2. eine dichte grauschwarze, etwas Kobalt und Eisen haltende untere Schlackenschicht, und 3. einen vorzüglich aus Nickel und Arsen bestehenden König, 84 Th. betragend. — Dieser, gepulvert und mit 33,6 Th. Salpeter wiederum weißgeglüht, gibt 1. eine theils blaue, theils grauschwarze Schlacke, Eisen, Kobalt und wenig

Nickel haltend, und 2. einen, zum Theil in Körnchen vertheilten König, 58,8 Th. betragend. — Dieser, wiederum mit 23,5 Th. Salpeter geschmolzen, liefert graugrüne Schlacke, reich an Nickel, arm an Kobalt, und 35,3 Th. eines bloß aus Nickel und Arsen bestehenden Königs. Man kann beim dritten Schmelzen etwas weniger Salpeter anwenden, um nicht zu viel Nickel zu verlieren. — Um aus dem so erhaltenen Arsen-Nickel das reine Nickel zu gewinnen, dienen 3 Wege: a. Man röstet den gepulverten König so lange, als sich Arsen entwickelt, löst den Rest nebst  $\frac{1}{10}$  Eisen in Salpetersalzsäure, dampft die Lösung bei mäßiger Wärme zur Trockne ab, löst in Wasser, wobei das meiste arsen-saure Eisenoxyd zurückbleibt, fällt das übrige aus dem Filtrate durch behutsamen Zusatz von kohlensaurem Ammoniak, schlägt aus dem Filtrat durch Hydrothion das etwa vorhandene Kupfer und Blei nieder, filtrirt, dampft ab, und erhält durch Glühen reines Nickeloxydul. — b. Oder man schmelzt 1 Th. gepulvertes Arsennickel mit  $1\frac{1}{2}$  Th. Salpeter und 2 Th. kohlensaurem Kali (oder mit 8 bis 10 Th. Bleiglätte, oder mit viel weniger salpetersaurem Bleioxyd), wäscht die geschmolzene Masse mit Wasser, löst den Rückstand nebst etwas Eisen in Salpetersäure, verfärbt, wie bei a, und fällt zuletzt das Nickel durch kohlensauren Natron. — c. Oder man schmelzt in der Welfsglühhitze 1 Th. Arsennickel mit  $\frac{1}{2}$  Th. trockenem kohlensauren Natron, 1 Schwefel und  $\frac{1}{10}$  Kohle, trennt das zu einem Kuchen vereinigte Schwefelnickel von der Schlacke, schmelzt es nochmals auf dieselbe Weise mit  $\frac{1}{2}$  Th. kohlensaurem Natron, 1 Schwefel und  $\frac{1}{10}$  Kohle, behandelt den von der Schlacke getrennten Kuchen wiederholt mit Wasser, welches noch viel Schwefelarsennatrium löst, und das Schwefelnickel in metallischen Flittern zurückläßt, und läßt zuletzt noch verdünnte Schwefelsäure einwirken, welche das Schwefelnickel nicht angreift. Man löst das so gereinigte Schwefelnickel in Salpetersalzsäure, dampft zur Trockne ab, nimmt wieder in Wasser auf, entfernt das etwa vorhandene Kupfer und Blei durch Hydrothion, filtrirt, dampft ab, und erhält durch Glühen reines Nickeloxydul. BERTHIER.

12. Man erhitzt 1 Th. feingepulverte ungeröstete Speise, mit 2 Th. Bleiglätte gemengt, im Windofen rasch bis zum Schmelzen. Der Schwefel verbrennt, die oxydirbaren Metalle verschlacken sich, und das edlere Nickel setzt sich in Verbindung mit Arsen zu Boden; hält es noch etwas Kobalt, so wird dieses durch nochmaliges Schmelzen des feingepulverten und durch feine Seide gesiebten Königs mit 1 bis 2 Th. Glätte völlig entfernt. So erhält man von 100 Th. Speise 50 bis 60 Th. reines Arsen-Nickel, welches wie bei (10) behandelt wird. Aus der erhaltenen Bleischlacke läßt sich das Kobalt und Nickel auch noch gewinnen. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 33, 49).

13. Auch HERMBSTÄDT's Methode (III, 300, oben) ist beim Nickel anwendbar.

14. Um käufliches Nickeloxydul zu reinigen, digerirt man es mit einer zur Lösung nicht ganz hinreichenden Menge Salzsäure, welche eisenoxydhaltendes Nickeloxydul zurückläßt, fällt aus dem verdünnten Filtrat durch Hydrothion das Kupfer und Arsen, filtrirt, kocht, zuletzt unter Zusatz von Salpetersäure, um das Eisen höher zu oxydiren, mischt mit essigsäurem Kali und kocht, wodurch alles Eisenoxyd gefällt wird, und leitet durch das Filtrat Hydrothion, welches das meiste Nickel mit einer Spur Kobalt niederschlägt. Aus dem Filtrat erhält man den Rest des Nickels und Kobalts durch Füllen mit gelb gewordenem Hydrothionammoniak, Digestion mit Essigsäure, welche das Mangan wieder löst, und Sammeln des Niederschlags auf dem Filter. WACKENBODEN (*N. Br. Arch.* 16, 128).

Für die Scheidung des Nickels vom Kobalt dienen die (III, 300) angeführten Weisen. Bei Weise (4) ist Folgendes zu bemerken: Die saure Lösung, mit Cyankallum bis zur Wiederauflösung des Niederschlags versetzt, und gelinde erwärmt, wird mit sehr überschüssiger Salzsäure

Amelin, Chemie B. III.

22

wenigstens 1 Stunde lang gekocht; hierdurch wird das gefällte Cyan-nickel zu salzsaurem Nickeloxydul gelöst, während Cyan-Kobalt-Nickel auf dem Filter bleibt. **LIEBIG.** — Zur *Scheidung vom Mangan* versetzt man die saure Lösung mit hinreichendem essigsauren Natron, fällt das meiste Nickel durch Hydrothion, befreit das Filtrat durch Abdampfen von der meisten überschüssigen Säure, fällt nach starker Verdünnung durch, in grossem Ueberschusse zugefügtes Hydrothionammoniak, übersättigt das Gemisch mit Essigsäure, welche das gefällte Schwefelmangan wieder löst, sammelt nach einigen Minuten das Schwefelnickel auf dem Filter, und wäscht es mit Hydrothionwasser. **WACKENRODER (N. Br. Arch. 16, 186).** — Auch dient die bei der Scheidung des Kobalts vom Mangan angeführte Weise (2).

**Reduction.** 1. Man setzt das reine oder kohlessaure Nickel-oxydul für sich, oder mit Oel zu einem steifen Teige an-gemacht, nach **BERTHIER** und **ERDMANN** unter einer Glasdecke, in einem verschlossenen Kohlentiegel dem Gebläsefeuer aus. Hierbei nimmt es etwas Kohle auf und bildet auch etwas Nickelgraphit. — Bei möglichst gelindem Feuer pflanzt sich die Reduction von aussen nach innen fort, und man erhält poröses graues Nickel, nur wenig Kohle haltend. Bei grossen Massen drückt man ein Gemenge von 100 Th. Oxydul und 8 bis 10 Kohlenpulver in einen ungefüllten irdenen Tiegel fest ein, und glüht heftig. **BERTHIER.** — 2. Man glüht dasselbe für sich im Porcellanofen. **RICHTER.** Hier bewirkt das Kohlenoxydgas die Red-uction. — 3. Man setzt es dem Knallgasgebläse aus. — 4. Man leitet über das glühende Oxydul Wasserstoffgas. Hier bleibt das Metall pulverig. — 5. Man glüht kleesaures Nickeloxydul oder kleesaures Nickeloxydul-Ammoniak unter einer Decke von Glaspulver, welches kein schweres Metall enthält. **DÖBEREINER, BERZELIUS.**

**Eigenschaften.** Das geschmolzene Nickel, nach (1) redu-cirt, hat 8,38 spec. Gew. **TUPPUTI**, nach (2) erhalten 8,279 **RICHTER**, 8,402 **TOURTE (N. Gehl. 7, 449)**, nach (3) bereitet 8,637 **BRUNNER (Kastn. Arch. 14, 177)**, nach (1) erhalten 9,0 **VAUQUELIN u. HAUY**; das geschmiedete Nickel, nach (1) re-ducirt, hat 8,82 **TUPPUTI**, nach (2) erhalten 8,666 **RICHTER**, 8,932 **TOURTE.** — Das nach (2) reducirte Nickel ist hart und sehr politurfähig, völlig ductil, und lässt sich kalt oder glü-hend in  $\frac{1}{100}$  Zoll dicke Platten strecken und zu Drath von  $\frac{1}{32}$  Zoll Durchmesser ausziehen. **RICHTER.** Es greift die Feile sehr an; beim Biegen wird es heiss und zeigt hakigen Bruch. **TOURTE.** Gehalt an Kohle oder Mangan vermindert die Dehn-barkeit. Nach (1) erhaltenes Nickel ist oft weniger ductil, als Zink, **TUPPUTI**; es ist in der Kälte spröde, in der Glühhitze etwas dehnbar, **ERDMANN**; nach (3) erhaltenes gibt zuerst dem Hammer nach, zerspringt dann in Stücke von starkglänzendem grobkörnigen Bruche, **BAUNNER**; es ist spröde, **GRITNER (Schw. 48, 147).** — Die Farbe des Nickels ist silberweiss ins Stahlgrau, mit starkem Glanze. — Es lässt sich nach **RICHTER** schweissen, nach **TOURTE** jedoch nur unvollkommen. — Das nach (2) erhaltene Nickel ist wenig-stens eben so strengflüssig wie Mangan. **RICHTER.** Das nach (1) erhaltene ist [wohl wegen Kohlengehalts] leichtflüssiger als Mangan, **TUPPUTI**, so leichtflüssig, wie Gusseisen, **ERDMANN.** Das nach (3) erhaltene zieht sich beim Erstarren zusammen, so dass es

oben eine Vertiefung erhält. **Gm.** — Es wird vom Magnet gezogen, und lässt sich leicht durch dieselben Mittel attractorisch machen, wie das Eisen. Seine magnetische Kraft ist nach **TUPPUTI** etwas schwächer, als die des Eisens; nach **LAMPADIUS** verhält sie sich zu letzterer = 35 : 55; nach **WOLLASTON** = 2 bis 3 : 8 bis 9. Es verliert den Magnetismus durch mehrmaliges Glühen. **TOURTE.**

### *Verbindungen des Nickels.*

#### **Nickel und Sauerstoff.**

#### **A. Nickeloxydul. NiO.**

Sonst Nickeloxyd. — Protoxyde de Nickel.

**Bildung.** 1. Das Nickel oxydirt sich nicht an der Luft, selbst nicht an feuchter, bei der gewöhnlichen Temperatur, **RICHTER**; bei höherer läuft es mit verschiedenen Farben wie Stahl an, **TOURTE**, und überzieht sich in der Glühhitze mit einem grünlichgrauen Oxydul; bei längerem Glühen oxydirt es sich nach **TUPPUTI** größtentheils zu einer braunen, spröden Masse, die entweder ein Gemenge aus Oxydul und Metall ist, da sie noch vom Magnete gezogen wird, oder ein Suboxyd. Das bei schwacher Hitze durch Wasserstoffgas reducirte Nickel entzündet sich nach **MAGNUS**, nach dem Erkalten der Luft dargeboten. Auf einer durch Sauerstoffgas angefachten brennenden Kohle verbrennt das Nickel unter Aussprühen glühender Funken, **TOURTE**; und ein mit glühender Kohle versehener Nickeldrath zeigt im Sauerstoffgas eine kurze Zeit Verbrennen mit Funksprühen, **BERZELIUS**. — Das Nickel zersetzt in der Kälte nicht das Wasser. **TUPPUTI**. In der Glühhitze zersetzt es den Wasserdampf sehr langsam, indem es sich mit feinkrystallirtem hellolivengrünen Oxydul bedeckt. **REGNAULT** (*Ann. Chim. Phys.* 63, 352). Es löst sich sehr langsam, unter Wasserstoffgasentwicklung in verdünnter Phosphor-, Schwefel- oder Salz-Säure zu Oxydulsalz. **TUPPUTI**. — 3. Salpetersäure oxydirt das Nickel sehr leicht, unter Entwicklung von Salpetergas; erhitztes Vitriolöl nach **TUPPUTI** höchst schwierig, unter Entwicklung schwefeliger Säure. Das in diesen Fällen gebildete Oxydul vereinigt sich mit der Säure. — 4. Auch Salpeter oxydirt das glühende Nickel.

**Darstellung.** Durch Glühen des Oxydulhydrats oder des kohlensauren Oxyduls bei abgehaltener Luft. Das so erhaltene Oxydul hält leicht Hyperoxyd beigemengt, von welchem es durch einen Strom von Wasserstoffgas bei 100° befreit wird. **ERDMANN.**

**Eigenschaften.** Hellolivengrüne kleine Krystalle, **REGNAULT**, s. o.; grünlichgraugelbes Pulver, **ERDMANN**; durch Weißglühen erhalten: olivengrünes Pulver, **BERTHIER**. Schwarzgrau. **TUPPUTI**. Nicht magnetisch.

			KLAPP- BOTH.	RICH- TER.	THOM- SON.	ROT- HOFF.	TUP- PUTI.	PROUST.	LAS- SAIGN.
Ni	29,5	78,67	77	77,82	78	78,555	78,7	80	83,38..
O	8	21,33	23	22,18	22	21,445	21,3	20	16,68..
NiO	37,5	100,00	100	100,00	100	100,000	100,0	100	99,99..

**Zersetzungen.** Durch Glühen mit Kohle, mit Kohlenoxydgas, mit Wasserstoffgas, oder mit Kalium oder Natrium (etwas über dem Schmelzpunkte dieser Metalle, unter lebhafter Lichtentwicklung) zu Metall; durch Erhitzen mit Schwefel zu Schwefelmetall. — Das Nickeloxydul wird bei derselben Hitze durch Wasserstoffgas zu Metall reducirt, bei welcher es sich im Wasserdampf oxydirt. DESPRETZ. Auch ein Gemenge von gleichen Maassen Kohlenoxydgas und kohlensaurem Gas reducirt das Nickeloxydul zu Metall, und ist ohne Wirkung auf das Metall. LAURENT. RICHTER fand, dass das Nickeloxydul im Porcellanofen zu Metall reducirt wird, und zählte daher das Nickel zu den edlen Metallen. Aber die von mir geäußerte Vermuthung, dass die Reduction dem im Porcellanofen verbreiteten Kohlenoxydgase zuzuschreiben sei, wurde durch LIEBIG u. WÖHLER (*Pogg.* 21, 584) und LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 65, 425) bestätigt. — Mit viel kohlensaurem Natron in der innern Löthrohrflamme zieht sich das Oxydul unter Reduction in die Kohle, und lässt sich durch Zerreiben und Schlämmen der Kohle in silberweißen magnetischen Theilchen erhalten; bei wenig kohlensaurem Natron bleibt das reducirte Nickel auf der Kohle, durch Waschen vom kohlen sauren Natron zu befreien. BRAZILIUS.

**Verbindungen. a. Mit Wasser.** — *a. Nickeloxydulhydrat.* — Durch Zersetzung eines aufgelösten Nickelsalzes mittelst Kali's oder Natrons; durch Erhitzen der unlöslichen Nickelsalze mit wässrigem Kali oder Natron, und Ausziehen des mitniedergefallenen Alkali's durch kochendes Wasser; durch Erhitzen des Nickeloxydul-Ammoniaks. — Erscheint meistens in apfelgrünen, voluminösen Flocken; fast geschmacklos; ein wenig in Wasser löslich. TUPPUTI. — Verliert sein Wasser bei stärkerem Erhitzen, nicht beim Kochen mit Wasser. PROUST (*A. Gehl.* 8, 580).

		PROUST.
NiO	37,5	78
HO	9	22
NiO, HO	46,5	100

**b. Mit Säuren zu Nickeloxydulsalzen.** Die Affinität des Oxyduls zu den Säuren ist beträchtlich, doch geringer, als die des Kobaltoxyduls. Man erhält die Salze durch Auflösen des Metalls und Hyperoxyds in stärkeren Säuren, durch Behandeln des reinen, gewässerten oder kohlen sauren Oxyduls mit Säuren, durch doppelte Affinität u. s. w. In kochender Salmiaklösung löst sich das Nickeloxydul unter Ammoniakentwicklung. DEMARÇAY. Die Nickelsalze sind im entwässerten Zustande meistens gelb oder fahlgelb, im wasserhaltenden smaragd- und apfel-grün, wenn nicht die Säure eine besondere Farbe besitzt. Mit der Lösung auf Papier gemachte Schriftzüge färben sich bei jedesmaligem Erwärmen gelb. Die löslichen röthen, auch in völlig gesättigtem Zustande, schwach Lackmus, schmecken süßlich herb, hintennach metallisch, und wirken brechen-erregend; -die unlöslichen schmecken weniger metallisch. —

Die Nickelsalze verlieren beim Glühen ihre Säure, wenn sie flüchtig ist, die Schwefelsäure jedoch nur schwierig. Vor dem Löthrohr mit Flüssen verhalten sie sich wie das Oxydul. — Ueberschüssiges Zinkpulver fällt aus kochendem salz- oder schwefelsauren Nickeloxydul (so wie Kobaltoxydul) unter Wasserstoffgasentwicklung alles Metall als schwarzes magnetisches Pulver. BECQUEREL. Zink fällt aus Nickelsalzen unter Entwicklung von Wasserstoffgas grüne Flocken, bis sich ein Nickeloxydul-Zinkoxydsalz gebildet hat. TUPPUTI. Auch mit Kadmium und Zinn erhielt FISCHER (*Pogg.* 9, 265; 22, 485) grüne schleimige Flocken, jedoch nicht bei Anwendung von salpetersaurem Nickeloxydul.

Hydrothion fällt aus den Lösungen des Oxyduls in stärkeren Mineralsäuren bloß dann etwas gewässertes Schwefelnickel mit schwarzer Farbe, wenn die Säure möglichst gesättigt ist; der geringste Säureüberschuss hindert die Fällung. Aus pflanzensauren Nickelsalzen, wie aus essigsäurem, fällt Hydrothion das meiste Nickel. Essigsäures Nickeloxydul wird durch Hydrothion völlig gefällt. ROBIGNY (*Ann. Chém. Phys.* 69, 285). Die Fällung ist nicht ganz vollständig, und hört auf, sobald die Essigsäure zu stark vorwaltet. Mineralsaure Nickelsalze, durch essigsäures Natron in essigsäures Nickeloxydul verwandelt, werden durch Hydrothion ebenfalls größtentheils gefällt. Das einmal gefällte Schwefelnickel löst sich in überschüssigen verdünnten Mineralsäuren nur sehr wenig wieder auf, in concentrirten, in der Kälte, etwas mehr, in verdünnter Essigsäure nicht, oder kaum merklich. Daher geben stark angesäuerte Nickelsalze schon mit sehr wenig Hydrothionalkali einen bleibenden Niederschlag. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 16, 123). — Hydrothionalkalien fällen die Nickelsalze vollständig; überschüssiges Hydrothion-Ammoniak behält, wenigstens anfangs, etwas Schwefelnickel mit dunkler Farbe gelöst. Im Verhältnisse, als durch Luftzutritt das Hydrothion-Ammoniak in hydrothioniges übergeht, läßt es Schwefelnickel fallen, welches wahrscheinlich mehr als 1 At. Schwefel hält, und daher in Hydrothion-Ammoniak nicht löslich ist. Daher gibt mit Ammoniak übersättigtes Chlornickel mit Hydrothion-Ammoniak anfangs eine schwarze [braune] Flüssigkeit, die sich an der Luft langsam klärt (mit Essigsäure sogleich). Hydrothion-Ammoniak, welches hydrothioniges, z. B. BRAUN'S Geist, beigemischt enthält, fällt saure und ammoniakalische Nickellösungen sogleich vollständig, so dass man ein farbloses Filtrat erhält. WACKENRODER. — Auch gewässertes Schwefelmangan und Schwefelkobalt fällt aus den Nickelsalzen gewässertes Schwefelnickel. ANTHON.

Ammoniak trübt bei kleinen Mengen selbst die neutralen Nickelsalze nur sehr wenig, und führt die grüne Farbe der Lösung, im Verhältnisse, als es zugefügt wird, immer mehr in Blau, dann in Violett über. In der violetten Flüssigkeit ist Nickeloxydul-Ammoniak neben einem anderen Ammoniaksalze anzunehmen; so lange das Ammoniak noch weniger beträgt, als zur Sättigung der im Nickelsalze enthaltenen Säure sowohl, als des Nickeloxyduls erforderlich ist, enthält die Flüssigkeit wahrscheinlich, neben Nickeloxydul-Ammoniak und Ammoniaksalz, noch eine gewisse Menge unersetztes Nickelsalz. Die blaue Flüssigkeit setzt an der Luft, im Verhältnisse, als sie Ammoniak verliert und Kohlensäure aufnimmt, eine grüne Verbindung von Kohlensäure, Nickeloxydul und Ammoniak ab. — Kali und Natron fällen aus den Nickelsalzen das Oxydul vollständig als apfelgrünes,



Alkali haltendes Hydrat, in einem Ueberschusse der Alkalien nicht wieder auflöslich. — Kohlensaures Ammoniak, Kali und Natron geben einen blassgrünen, in einem Ueberschusse der letztern nur bei großer Concentration ein wenig, in einem Ueberschusse des kohlensauren Ammoniaks dagegen leicht, und zwar mit grünblauer Farbe löslichen Niederschlag. Der Niederschlag wird beim Durchleiten von Chlor in Hyperoxydhydrat verwandelt, ohne sich zu lösen. — Kohlensaurer Baryt, Strontian und Kalk und kohlensaure Bittererde fällen die Nickelsalze nicht in der Kälte, aber völlig beim Kochen. DEMARÇAY. Nach FUCHS (*Schw.* 62, 191) bewirkt der kohlensaure Kalk auch in der Hitze keine Fällung. — Kobaltoxydulhydrat schlägt aus den Nickelsalzen beim Kochen Nickeloxxydulhydrat nieder. ANTHON. Auch Bleioxydhydrat fällt beim Kochen das salz- oder salpeter-saure Nickeloxxydul, und Zinnoxxydulhydrat, so wie Quecksilberoxyd, fällt das salzsaure. DEMARÇAY (*Ann. Pharm.* 11, 251). — Phosphorsaures Natron fällt die Nickelsalze grünweiss. — Schwefligsaures Kali (nicht Ammoniak) fällt beim Kochen einen Theil des Oxyduls als basisches Salz. BERTHIER.

Kleesäure (nicht kleesäures Kali) fällt aus den Nickelsalzen allmählig fast alles Oxydul als grünweisses pulvriges kleesäures Salz. — Blausäure fällt aus den Lösungen in schwächeren Säuren das Nickeloxxydul vollständig als grünweisses pulvriges Cyannickel. Sie fällt das essigsaure Salz völlig; die mineral-sauren theilweise, und das schwefelsaure Nickeloxxydul-Kali gar nicht, aber bei Zusatz von essigsaurem Natron vollständig; in letzterem Falle jedoch löst überschüssige Blausäure den Niederschlag wieder auf. Cyankalium fällt alle Nickelsalze, aber sein Ueberschuss klärt sie wieder. — Einfachcyaneisenkalium erzeugt einen grünweissen, und Anderthalbcyaneisenkalium einen gelbgrünen, nicht in Salzsäure löslichen Niederschlag. — Galläpfeltinctur gibt nicht mit schwefel- oder salz-saurem, aber mit essigsaurem Nickeloxxydul einen dicken braungelben Niederschlag.

Die nicht in Wasser löslichen Nickelsalze lösen sich meistens in Salz- oder Schwefel-Säure. — Die Nickelsalze bilden Doppelsalze mit vielen Salzen des Ammoniaks, Kali's und Natrons.

c. Mit Ammoniak, den fixen Alkalien, den Erden und mehreren schweren Metalloxyden, wie Bleioxyd, Eisenoxxydul, Eisenoxxyd u. s. w., sofern nach BERZELIUS die in Wasser gelösten fixen Alkalien aus Nickeloxxydul-Ammoniak ein Nickeloxxydul-Alkali niederschlagen, und sofern beim Uebersättigen einer sauren Auflösung von Nickeloxxydul und Bittererde, Alaunerde, Bleioxyd, Eisenoxxydul oder Eisenoxxyd mit überschüssigem Ammoniak, dieses nicht alles Nickeloxxydul wieder zu lösen vermag.

### B. Nickelhyperoxyd. $\text{Ni}^2\text{O}^3$ .

*Peroxyde de Nickel.* — Die Nickelschwärze ist vielleicht unreines Nickelhyperoxyd.

**Darstellung.** 1. Man erhitzt nicht bis zum Glühen das salpetersaure Oxydul. **BERZELIUS.** — 2. Man erhitzt gelinde an der Luft das kohlen saure Oxydul. **PROUST.**

Schwarzes Pulver, nach **HERAPATH** von 4,846 spec. Gewicht.

			ROTHOFF.	LASSAIGNE.
2Ni	59	71,08	70,95	71,43
3O	24	28,92	29,05	28,57
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83	100,00	100,00	100,00

Verwandelt sich in der Glühhitze unter Entwicklung von Sauerstoffgas in Oxydul; löst sich in Salpeter- und Schwefelsäure unter Entwicklung von Sauerstoffgas, in Salzsäure unter Abscheidung von Chlor, in wässrigem Ammoniak unter Entwicklung von Blasen Stickgases als Oxydul auf. **PROUST, WINKELBLECH** (*Ann. Pharm.* 13, 259).

**Nickelhyperoxydhydrat.** — 1. Man leitet durch in Wasser vertheiltes Nickeloxydulhydrat, oder kohlen saures Nickel-oxydul (mit trockenem Oxydul geht es schwieriger) längere Zeit Chlorgas. **PROUST, LASSAIGNE.** Ein Drittel des Nickels löst sich dabei als Chlornickel:  $3NiO + Cl = Ni_2O_3 + NiCl$ . — 2. Man erwärmt einen dieser Körper mit wässrigem Chlorkalk, **PROUST, BÖTTGER, oder Chlornatron, DEMARÇAY.** Auch wässriges Brom gibt mit dem Oxydul Bromnickel und Hyperoxyd, **BALARD**; und im Kreise einer aus wenigstens 100 Plattenpaaren bestehenden Volta'schen Säule setzt sich aus Nickelsalzen am + Pol etwas Hyperoxyd [Hydrat?] ab, **FISCHER** (*Kastn. Arch.* 16, 219).

Schwarze Masse von glänzendem muschligen Bruche; in Wasser vertheilt, erscheint es dunkelbraun.

			WINKELBLECH.
2Ni	59	53,64	53,84
3O	24	21,82	22,03
3HO	27	24,54	24,13
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3HO	110	100,00	100,00

Das Hydrat lässt beim Glühen Oxydul, unter Verlust von Sauerstoff und Wasser. Es wird von allen Säuren unter heftiger Einwirkung schnell als Oxydul gelöst; mit kalter wässriger Kleesäure zerfällt es schnell in kohlen saures Gas und grünes pulvriges kleesaures Nickeloxydul. **WINKELBLECH.** — Es lässt sich mit Kali- oder Natron-Lauge ohne Zersetzung kochen; aber beim Kochen mit reinem Wasser, oder Wasser, welches eine Spur Säure enthält, entwickelt es Sauerstoffgas unter lebhaftem Aufbrausen. **DEMARÇAY** (*Ann. Pharm.* 11, 254).

#### Nickel und Kohlenstoff.

**A. Kohlenstoff-Nickel.** — a. Hierher gehört das beim Nickel beschriebene, nach (1) durch Reduction des Nickeloxyduls mittelst Kohle erhaltene Nickel. — b. Nickel, auf Kohle vor dem Knullgasgebläse geschmolzen, nimmt Kohle auf, und wird dadurch spröde und messinggelb, bleibt jedoch magnetisch. **DÖBEREINER** (*N. Tr.* 4, 1, 283). — c. Der magnetische Rückstand vom Glühen des Cyannickels ist entweder ein Gemeng oder eine Verbindung von Nickel und Kohlenstoff. — d. **Nickelgraphit.** — Bei der Reduction des Nickels mittelst der Kohle

zeigt sich der Metallklumpen mit zart krystallischen, stahlgrauen, abfärbenden, fettig anzufühlenden, nicht in Salpetersäure löslichen Schuppen bedeckt. WILL. ROSS und IAVING (*Ann. Phil.* 18, 62 u. 149). Wohl reiner Kohlenstoff.

**B. Kohlensaures Nickeloxydul.** — Das Oxydul und sein Hydrat nimmt aus der Luft Kohlensäure auf, unter grüner Färbung. PROUST. Durch Fällern eines Nickelsalzes mit kohlen-saurem Alkali erhält man blass apfelgrüne Flocken, welche nach dem Auswaschen und Trocknen bald eine lockere erdige blassgrüne Masse von schwach metallischem Geschmack darstellen, bald, besonders, wenn anhaltend mit kochendem Wasser ausgewaschen wurde, eine dichte schwarzgrüne Masse von möglichem fettglänzenden Bruche. — Das erhaltene Salz ist immer ein basisches; aber sein Gehalt an Basis, Säure und Wasser ist sehr verschieden, je nach der Anwendung von einfach- oder zweifach-kohlensaurem Alkali, nach dem Verhältniss, der Temperatur des Gemisches und der Temperatur des Waschwassers, wie sich aus Folgendem ergibt: a. Durch zweifach-kohlensaures Kali gefällt; grün-weiß, zerfällt im Sonnenlichte zu einem weissen Pulver. — b. Durch einfach-kohlensaures Kali gefällt. BERTHIAU. [Beide Niederschläge wohl bloß an der Luft getrocknet.] — c. Ziemlich concentrirtes Chlornickel unter fortwährendem Sieden durch 2fach-kohlensaures Kali gefällt. Der gallertartige Niederschlag schrumpft nach dem Auswaschen mit warmem Wasser beim Trocknen stark zusammen, ist grün mit eingesprengten weissen Punkten. Bei 100° im Vacuum über Vitriolöl getrocknet. — d. Die verdünnte Lösung, kochend mit etwas überschüssigem einfach-kohlensauren Kali gefällt. Ein Theil  $\alpha$  mit kaltem, ein anderer  $\beta$  mit kochendem Wasser gewaschen; eben so getrocknet. — e. Eine ziemlich concentrirte Lösung, kochend mit 2mal soviel einfach-kohlensaurem Kali gefällt, als zur Fällung nöthig wäre; der lufttrockne Niederschlag verliert beim Trocknen im Vacuum nichts mehr an Gewicht. — f. Wie bei d, aber die Lösung sehr verdünnt und der Niederschlag mit kochendem Wasser gewaschen; wie oben getrocknet. — g. Die mäßig concentrirte Lösung durch einfach-kohlensaures Kali gefällt, den Niederschlag bloß an der Luft getrocknet. SETTERBERG (*Pogg.* 19, 56).

	a	b	c	d, $\alpha$	d, $\beta$	e	f	g
NIO	48,8	47,5	67,47	69,50	71,69	73,69	81,58	68,78
CO <sup>2</sup>	21,0	14,0	14,89	5,15	5,23	11,08	2,99	8,17
HO	30,7	38,5	17,64	25,35	23,17	15,95	15,43	28,05
	100,0	100,0	100,00	100,00	99,99	100,00	100,00	100,00

#### Nickel und Boron.

**Boraxsaures Nickeloxxydul.** — Borax schlägt aus Nickelsalzen ein blass apfelgrünes, nicht in Wasser, aber in Schwefel-, Salz- und Salpeter-Säure lösliches Pulver nieder, TURPUTI; zu einem hyacinthfarbigen Glase schmelzbar, BERZELIUS. — Auch sechsfach-boraxsaures Natron fällt die Nickelsalze grünlich. LAURENT.

#### Nickel und Phosphor.

**A. Phosphor-Nickel.** — a. **Phosphorärmeres.** — 1. Man leitet Phosphordampf über glühendes Nickel, H. DAVY; oder wirft Phosphorstücke auf glühendes Nickel, PELLETIER. — 2. Man schmelzt Nickel mit Phosphorglas und Kohlenstaub, PELLETIER; oder 6 bis 8 Th. Nickelfelle oder Nickeloxxydul mit

10 Th. Beinasche, 5 Quarapulver und 1 Kohle in einem Kohlentiegel, BERTHIER. — Silberweiß, spröde, nach PELLETIER von nadelförmigem, nach LAMPADIUS und BERTHIER von blättrigem Gefüge. Viel leichtflüssiger, als Nickel, nicht magnetisch. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt der Phosphor.

	PELLETIER.	LAMPADIUS.
Ni	88	87
P	17	13
	100	100

b. *Drittel*. — 1. Man erwärmt Chlornickel in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas. — 2. Eben so mit Schwefelnickel. — 3. Man erhitzt drittel-phosphorsaures Nickeloxydul in einem Strom von Wasserstoffgas. — Nach (1) schwarz, nicht in Salzsäure, leicht in Salpetersäure unter Zersetzung löslich. H. ROSE (Pogg. 24, 332).

			H. ROSE.
3 Ni	88,5	73,81	72,41
P	31,4	26,19	27,59
Ni <sub>3</sub> P	119,9	100,00	100,00

B. *Unterphosphorigsaures Nickeloxydul*. — Die, wie beim entsprechenden Kobaltsalz, dargestellte Lösung liefert beim Verdunsten im Vacuum minder deutliche grüne Krystalle, welche Würfel zu sein scheinen. Dieselben werden beim Erhitzen in einer Retorte zuerst unter Wasserverlust gelb, entwickeln dann unter starkem Aufblähen ein nicht von selbst entzündliches, aber Silberlösung stark schwärzendes und nach dem Anzünden mit starker Phosphorflamme verbrennendes Gas, und lassen, durch schwarze Phosphorsubstanz geschwärztes, nicht in Salzsäure lösliches, phosphorsaures Nickeloxydul. H. ROSE (Pogg. 12, 91).

C. *Phosphorigsaures Nickeloxydul*. — In Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisirter Dreifachchlorphosphor setzt beim Vermischen mit neutralem salzsauren Nickeloxydul das Salz erst nach einiger Zeit in Krystallschuppen ab. Die noch etwas grünlich gefärbte Flüssigkeit, so wie das grünliche Waschwasser, gibt beim Kochen noch einen grünen Niederschlag, bleibt aber noch etwas gefärbt. Das getrocknete Salz liefert beim Erhitzen in einer Retorte, ohne Feuerentwicklung, Wasser und phosphorfreies Wasserstoffgas. H. ROSE (Pogg. 9, 41).

D. *Phosphorsaures Nickeloxydul*. — a. *Drittel*? — Durch Fällen der Nickelsalze mittelst halb-phosphorsauren Natrons. — Blass apfelgrüne Flocken, oder smaragdgrüne Krystallkörner. — Wird durch Glühen in Wasserstoffgas in Wasser und Phosphornickel zersetzt. Löst sich nicht in Wasser, aber in Schwefel-, Salz- und Salpeter-Säure.

b. *Saures*. — Concentrirte Phosphorsäure wirkt nicht auf das Metall ein, verdünnte löst es in der Wärme unter Wasserstoffgasentwicklung auf.

**E. Pyrophosphorsaures Nickeloxydul.** — Wie pyrophosphorsaures Kobaltoxydul.

#### Nickel und Schwefel.

**A. Halb-Schwefelnickel.** — Man leitet über glühendes schwefelsaures Nickeloxydul Wasserstoffgas. Die Zersetzung erfolgt schnell, unter Entwicklung von schwefliger Säure und Wasser, und zuletzt auch von etwas Hydrothion. 100 Th. trocknes schwefelsaures Nickeloxydul lassen 48,28 Halb-Schwefelnickel. — Blassgelb, metallisch, halbgeschmolzen, spröde; ziemlich magnetisch. — Löst sich in Salpetersäure unter Zurücklassung von Schwefel; schwierig in concentrirter Salzsäure, unter Entwicklung von Hydrothion [und Wasserstoffgas], nicht in verdünnter, selbst in der Wärme. ARFVEDSON (*Pogg.* 1, 65). Hierher gehört wahrscheinlich auch das von BERTHIER durch Weißglühen von schwefelsaurem Nickeloxydul im Kohlentiegel erhaltene gelblich grauweiße, sehr glänzende, sehr spröde, sehr magnetische Schwefelnickel, von nach einer Richtung blättrigem, nach den übrigen körnigem Bruche, welches von 100 Th. trockenem schwefelsaurem Nickeloxydul nur 52 betrug.

**B. Einfach-Schwefelnickel.** — Findet sich natürlich als *Haarkies*. — 1. Das Nickel verbindet sich mit dem Schwefel beim Erhitzen unter starker Feuerentwicklung. PROUST, H. ROSE. Die Verbindung erfolgt nahe über dem Schmelzpunkte des Schwefels. Nickelstaub entzündet sich beim Fallen in eine, 1 Zoll weite Glasröhre, welche mit Schwefeldampf gefüllt ist. Ein Gemenge von gleichen Atomen Nickelstaub und Schwefelmilch, in einer Glasröhre am obern Ende mit einer glühenden Kohle berührt, entzündet sich und brennt bis auf den Boden der Röhre fort. WINKELBLECH (*Ann. Pharm.* 20, 86). — 2. Man erhitzt Nickeloxydul mit Schwefel. TUPPUTI. — 3. Man leitet über glühendes Nickeloxydul Hydrothiongas, wobei 100 Th. Oxydul 121,3 Schwefelnickel liefern. ARFVEDSON. — 4. Man glüht bei abgehaltener Luft das gewässerte Schwefelnickel. TUPPUTI.

Nach (1 u. 2) geschmolzen, speisgelb, spröde, von unebenem Bruche, nicht magnetisch. TUPPUTI, H. ROSE. Nach (3) dunkelgrau, nicht magnetisches Pulver, strengflüssiger als Halbschwefelnickel. ARFVEDSON. — Wird durch Glühen an der Luft in eine grüne Masse (basisch-schwefelsaures Nickeloxydul?) verwandelt. Wird durch Erhitzen in Phosphorwasserstoffgas langsam in Phosphornickel und in Hydrothiongas zersetzt, H. ROSE; nicht durch Wasserstoffgas in der Glühhitze zersetzbar, H. ROSE (*Pogg.* 4, 129), ARFVEDSON. Verliert, in einem Strom von Wasserdampf geglüht, nur sehr wenig Schwefel. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 69, 390). Wird durch Chlorgas in der Kälte nicht zersetzt, in der Hitze sehr langsam. H. ROSE (*Pogg.* 42, 540). — Löst sich in Salpetersäure und Salpetersalzsäure, wobei der Schwefel theils abgeschieden, theils in Schwefelsäure verwandelt wird. Löst sich nicht in Salz- und Schwefel-Säure.

Der *Haarkies* findet sich in haarförmigen, regulär 6seitigen Säulen, von einem spitzen Rhomboeder abzuleiten, dessen Flächen oft die Säulen

beendigen. *Fig.* 151 u. 145. Spaltbar nach den Flächen des spitzen Rhomboeders.  $r^3 : r^5 = 35^\circ 52'$ ; spec. Gew. 5,278. MILLER (*Phil. Mag.* J. 6, 104; 20, 378). Doppelt 6seitige Pyramide, von 5,00 spec. Gew. BREITHAUP (*Pogg.* 51, 511). Von 5,65 spec. Gew. RAMMELSBERG. Härter als Kalkspath, messinggelb ins Speisgelbe. Schmilzt vor dem Löthrohr auf der Kohle unter Entwicklung schwefeliger Säure zu einer zusammengesinterten, ductilen, magnetischen Masse von Nickel, BERZELIUS; zu einer schwarzen Perle, KOBELL; verhält sich nach der Rö- stung gegen Flüsse wie Nickeloxydul. Löst sich schwierig in Salpeter- säure, leicht in Salpetersalzsäure.

			RAMMELS- BERG.	ARFVED- SON.	E.DAVY. PROUST.	LAS- SAIGNE.
			Kamsdorf.	natürl.	künstl.	künstl.
Ni	29,5	64,84	61,34	64,85	66	68
Fe			1,78			
Cu			1,14			
S	16	35,16	35,79	34,26	34	32
NiS	45,5	100,00	100,00	98,61	100	100

*Gewässertes Einfachschwefelnickel*, oder *Hydrothion-Nickeloxydul*. — Fällt nieder beim Vermischen der pflanzen- sauren und der vollkommen mit Nickeloxydul gesättigten mineralsauren Nickelsalze mit Hydrothion; beim Vermischen der sämtlichen Nickelsalze mit Hydrothion-Alkalien. — Braunschwarzes Pulver; in vertheilter Gestalt grünlich. — Verwandelt sich durch Glühen unter Entwicklung von schwefel- igsaurer Gase [?] und sehr wenig Wasser in Schwefel- nickel. TUPPUTI. Wird, im feuchten Zustande der Luft aus- gesetzt, zu basisch-[?]schwefelsaurem Nickeloxydul, TUP- PUTI, unter grüner Färbung, WACKENRODER. Fällt aus schwe- felsaurem Kadmiumoxyd, essigsäurem Bleioxyd, salzsaurem Eisenoxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Silberoxyd Schwefelnickel. ANTHON. — Löst sich im noch feuchten Zustande in wässriger schwefeliger Säure. BERTHIER. Löst sich schwierig in Salzsäure, unter Hydrothionentwick- lung, höchst wenig in Essigsäure, etwas mehr in wässrigem Ammoniak und Hydrothion-Alkalien, aus denen es beim Aus- setzen an die Luft, oder beim Sättigen mit Essigsäure wieder niederfällt.

Das aus Nickelsalzen durch, an der Luft gelb gewordenen, Hy- drothion-Ammoniak gefällte gewässerte Schwefelnickel, mehr als 1 At. Schwefel haltend, bleibt an der Luft schwarz, löst sich sehr wenig in verdünnten Mineralsäuren, und gar nicht in Essigsäure und Hydrothion- Ammoniak. WACKENRODER.

C. *Zweifach-Schwefelnickel*. — Durch starkes Glühen von kohlen- saurem Nickeloxydul mit Schwefel und kohlen- saurem Kali und Auswaschen mit Wasser erhält man dunkel- eisengraues, zart anzufühendes Zweifachschwefelnickel. — Dasselbe wird durch Chlorgas leicht in Chlorschwefel und, 105,78 Proc. betragendes, Chlornickel zer- setzt. FELLEBERG (*Pogg.* 50, 75).

			FELLEBERG.
Ni	29,5	47,97	48,72
2 S	32	52,03	51,28
NiS <sub>2</sub>	61,5	100,00	100,00

**D. Unterschweifigsäures Nickeloxydul.** — 1. Das Nickel löst sich in wässriger schwefliger Säure, gleich dem Zink, ohne Gasentwicklung zu schwefligsaurem und unterschweifigsaurem Nickeloxydul. Beim Abdampfen der grünen Flüssigkeit erhält man zuerst Krystalle von schwefligsaurem, dann mehr gelbgrüne von unterschweifigsaurem Nickeloxydul; die übrige Mutterlauge zerfällt beim Erhitzen in schwefligsaures Gas, Schwefel, Schwefelnickel und schwefelsaures Nickeloxxydul. FORDOS u. GÉLIS (*N. J. Pharm.* 4, 333). — 2. Durch Fällen des unterschweifigsauren Strontians mit schwefelsaurem Nickeloxxydul, und Verdunsten des grünen Filtrats über Vitriolöl erhält man, unter geringer Zersetzung und Ausscheidung von Schwefelnickel, luftbeständige grüne Krystalle von der Form der unterschweifigsauren Bittererde. Sie verwandeln sich schon unter  $100^{\circ}$  in eine halbflüssige Masse, welche bei steigender Hitze Wasser, schweflige Säure und Schwefel entwickelt, und 32,73 Proc. reines Schwefelnickel als gelbe zusammengesinterte Masse lässt. RAMMELSBURG (*Pogg.* 56, 306).

	Krystallisirt.	RAMMELSBURG.	
NiO	37,5	26,88	28,5
S <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	48	84,41	
6HO	54	38,71	
NiO, S <sup>2</sup> O <sup>2</sup> + 6Aq		139,5	100,00

**E. Schwefligsaures Nickeloxxydul.** — a. *Basisch.* — Fällt beim Kochen der Nickelsalze mit schwefligsaurem Kali nieder, und wird beim Auswaschen noch basischer. BERTHIER.

b. *Einfach.* — Die aus der Lösung des Nickels in wässriger schwefliger Säure zuerst anschießenden Krystalle. a. o. Sie lassen bei heftigem Glühen 30,48 Proc. Rückstand; sie nehmen, in Wasser gelöst, 101,85 Iod auf. FORDOS u. GÉLIS.

Krystallisirt, nach FORDOS u. GÉLIS berechnet.		
NiO	37,5	30,36
SO <sup>2</sup>	32	25,91
6HO	54	43,78
NiO, SO <sup>2</sup> + 6Aq		123,5
		100,00

**F. Unterschweifelsaures Nickeloxxydul.** — Durch Zersetzung des unterschweifelsauren Baryts mittelst schwefelsauren Nickeloxxyduls und Verdunsten des Filtrats erhält man grüne lange Säulen, welche beim Erhitzen in schwefligsaures Gas und schwefelsaures Nickeloxxydul zerfallen. RAMMELSBURG (*Pogg.* 58, 295).

	RAMMELSBURG.	
NiO	37,5	22,93
S <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	72	44,04
6HO	54	38,08
NiO, S <sup>2</sup> O <sup>5</sup> + 6Aq		163,5
		100,00

**G. Schwefelsaures Nickeloxxydul.** — a. *Basisch.* — 1. Durch gelindes Glühen des Salzes b. TUPPUTI. — 2. Durch Fällen seiner wässrigen Lösung mittelst einer unzureichenden

**Menge von fixem Alkali.** BERZELIUS. — Nach (2) grünes, sehr wenig in Wasser lösliches und alkalisch reagirendes Pulver. BERZELIUS.

**b. Einfach.** — Durch Auflösen des Nickels oder des reinen oder kohlen sauren Nickeloxyduls in verdünnter Schwefelsäure. — Das durch gelindes Erhitzen entwässerte Salz ist hellgelb. Wird bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen, durch Säureverlust zu a, und verliert erst in der Rothglühhitze fast alle Säure. Bei dunkeln Glühen mit Kohle entwickelt es kohlen saures und schwefligsaures Gas zu gleichen Maassen, und lässt metallisches Nickel mit sehr wenig Schwefelnickel. GAY-LUSSAC (*J. pr. Chem.* 11, 68).  $\text{NiO}, \text{SO}_3 + \text{C} = \text{Ni} + \text{SO}_2 + \text{CO}_2$ . — Wird an feuchter Luft grün; bildet, aus der wässrigen Lösung anschießend, wasserhaltige, durchsichtige, smaragdgrüne Krystalle, von 2 verschiedenen Formen. Erste Form: 2 u. 2gliedrig, ganz wie beim Zinkvitriol; Fig. 73;  $u':u = 91^\circ 10'$ ; spaltbar nach u und  $u'$ . BROOKE. — Zweite Form: 4gliedrig; Fig. 87;  $o:e'' = 139^\circ 17\frac{1}{4}'$ , MITSCHERLICH (*Pogg.* 19, 144);  $p:s = 126^\circ 24'$ ;  $p:e = 110^\circ 40'$ ;  $p$ : Fläche zwischen e und  $e' = 117^\circ 37'$ ; spaltbar nach p und q. BROOKE. Die zweite Form bildet sich vorzüglich aus der, überschüssige Säure haltenden, Mutterlauge; durch Auflösen dieser Krystalle in reinem Wasser und Krystallisiren erhält man Krystalle von der ersten Form; umgekehrt liefern die rhombischen Krystalle, in Wasser gelöst, welches ihr halbes Gewicht Vitriolöl hält, und zwischen  $15$  und  $18^\circ$  verdunstet, zuerst rhombische, hierauf quadratische. Die rhombischen verlieren an der Luft gegen 1 At. Wasser, die quadratischen, in welchen einige Procent Wasser durch einige Procent Schwefelsäure vertreten sind, nicht. BROOKE u. R. PHILLIPS (*Ann. Phil.* 22, 437; *Ausz. Pogg.* 6, 193), R. PHILLIPS (*Phil. Mag.* Ann. 4, 289). — Aus einer warmen Lösung schießen vorzugsweise quadratische Krystalle an. Bietet man 2 — 3 Tage lang die rhombischen Krystalle auf Papier der Sonne dar, so verwandeln sie sich, mit Beibehaltung der äußern Form und des Wassers, in ein Aggregat von Quadratoktaedern. MITSCHERLICH.

Die Krystalle [wohl die rhombischen] haben 2,037 spec. Gew., Kopp; sie schmecken herb. Sie werden an der Luft durch schwaches Verwittern weifs. — Bei  $103,3^\circ$  verlieren sie 6 At. Wasser, und erst über  $279,4^\circ$  das siebente. GRAHAM. Sie lösen sich in 3 Th. kaltem Wasser, nicht in Weingeist und Aether. Eisessig fällt das Salz aus der wässrigen Lösung vollständig. PERROZ.

	Trocken.		BERTHIER.		TUPPUTI.		
NiO	37,5	48,39	47,8	46,6			
SO <sup>3</sup>	40	51,61	52,2	53,4			
NiO, SO <sup>3</sup>	77,5	100,00	100,0	100,0			
Krystallisirt.	TUPPUTI.		R. PHILLIPS.		MITSCHERLICH.		THOMSON
			rhomb. quadr.		rhomb. quadr. a b		rhomb.
NiO	37,5	26,69	25,63	26,80	26,3	{ 54,4 }	24,64
SO <sup>3</sup>	40	28,47	29,37	28,16	30,0		30,14 29,98
7HO	63	44,84	45,00	45,54	43,8	45,6	45,99
	140,5	100,00	100,00	100,00	100,0	100,0	99,83

Das von MITSCHERLICH untersuchte quadratische Salz a war durch Krystallisiren aus einer warmen Lösung erhalten, das Salz b durch Aussetzen des rhombischen an die Sonne.



\*Leitet man salzsaures Gas über [trocknes?] schwefelsaures Nickel-oxydul, so absorbiren 3 At. desselben unter Wärmeentwicklung 1 At. Salzsäure; es verliert dieselbe sogleich beim Erwärmen, allmählig beim Aussetzen an die Luft, und die wässrige Lösung gibt Krystalle von reinem schwefelsauren Nickeloxydul, während die Salzsäure in der Mutterlauge bleibt. KANE (Ann. Pharm. 19, 5).

H. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelnickel*. — Nickelsalze geben mit wässrigem Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium ein dunkelbraunrothes Gemisch, welches in 24 Stunden schwarze Flocken absetzt und braungelb wird. BERZELIUS.

#### Nickel und Selen.

A. *Selenigsaures Nickeloxydul*. — a. *Einfach*. — Durch doppelte Affinität. Im feuchten Zustande weisses, im trocknen apfelgrünes Pulver, nicht in Wasser löslich. — b. *Zweifach*. — Grüne, in Wasser lösliche, gummiartige Masse. BERZELIUS.

B. *Selensaures Nickeloxydul*. — Die Krystalle sind mit denen des schwefelsauren Nickeloxyduls, Form 2, und des selensauren Zinkoxyds isomorph. Fig. 37.  $e : e'' = 186^\circ 56'$ ;  $e : e' = 97^\circ 4'$ ;  $p : e = 110^\circ 32'$ ;  $q : q = 90^\circ$ ;  $e : q = 181^\circ 28'$ ;  $p : \text{Fläche zwischen } e \text{ und } e' = 117^\circ 54\frac{1}{2}'$ ;  $p : s = 126^\circ 50' \text{ u. s. w.}$  MITSCHERLICH (Pogg. 12, 144).

#### Nickel und Iod.

A. *Iod-Nickel*. — 1. Man erhitzt, durch Wasserstoffgas reducirtes, pulveriges Nickel mit Iod in einer Glasröhre, oder leitet über dasselbe Ioddampf. Bei starkem Glühen des so erhaltenen eisenschwarzen, blättrigen Gemenges von Iodnickel, Nickel und, durch Luftzutritt erzeugtem, Nickeloxydul sublimirt sich das reine Iodnickel. Zusammenhängendes Nickel wirkt auch in der Wärme nicht merklich auf Iod. — 2. Die Lösung des Nickeloxyduls in wässrigem Hydriod lässt beim Abdampfen einen schwarzen metallglänzenden Rückstand, der sich beim Glühen bei abgehaltener Luft ohne Schmelzung und Zersetzung sublimirt.

Das nach 1 oder 2 erhaltene sublimirte Iodnickel erscheint in stark glänzenden eisenschwarzen Blättchen, dem Eisenglimmer ähnlich, fettig anzufühlen. — Sublimirt man es bei Luftzutritt, so bleibt etwas graugrünes Nickeloxydul, frei von Iod. ERDMANN. LASSAIGNE erhielt beim Erhitzen des Nickels mit Iod eine braune, schmelzbare, in Wasser mit grüner Farbe lösliche Masse.

		ERDMANN. LASSAIGNE.		
Ni	29,5	18,97	18,56	23,81
J	126	81,03	81,44	76,19
NiJ	155,5	100,00	100,00	100,00

*Gewässertes Iodnickel oder Hydriod-Nickeloxydul*. — Das Iodnickel wird an der Luft bald feucht, und bildet mit wenig Wasser eine rothbraune, mit mehr eine grüne Lösung.

Diese, bis zur Syrupdicke abgedampft, liefert blaugrüne, an der Luft schnell zerfließende Säulen. — Die wässrige Lösung vermag, unter braunrother Färbung, viel Iod zu lösen, welches beim Kochen entweicht. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 7, 254).

	Krystallisirt.	ERDMANN, ungefähr.
NiJ	155,5	74,22
6HO	54	25,78
NiJ, 6Aq	209,5	100,00

Den von ERDMANN untersuchten Krystallen hing noch etwas Mutterlauge an.

**B. Gewässertes Nickeloxydul-Iodnickel oder Zehntel-Hydriod-Nickeloxydul?** — 1. Kocht man grössere Mengen von wässrigem Iodnickel zur Trockne ein, so bleibt beim Wiederauflösen in Wasser eine kleine Menge dieser Verbindung als rothbraunes Pulver. Ein Theil derselben löst sich oft neben dem Iodnickel wieder auf, so dass die Lösung, statt grün, braungrün erscheint, nach Iod riecht, Stärkmehl bläut, und beim Abdampfen Iod entwickelt. — 2. Nickeloxydulhydrat, mit wässrigem Iodnickel digerirt, färbt sich unter Aufnahme des Iodnickels braunroth. — 3. Eben so mit kohlensaurem Nickeloxydul, welches dabei die Kohlensäure entwickelt. — 4. Man reibt Nickeloxydulhydrat mit weingeistigem Iod zusammen. Bei 2, 3 u. 4 bleibt der Verbindung etwas freies Nickeloxydulhydrat oder kohlensaures Nickeloxydul beigemengt, auch wenn ein Ueberschuss von wässrigem Iodnickel oder Iodtinctur angewandt wird. — Das rothbraune Pulver zerfällt beim Glühen in Iod- und Wasser-Dampf und in reines Nickeloxydul. Es löst sich in Salpetersäure unter Freiwerden des Iods. Es tritt an kochendes Kali alles Iod ab, während schmutziggrünes Oxydulhydrat bleibt. Unter wässrigem Ammoniak färbt es sich, ohne bedeutende Lösung, schmutziggrün, doch nimmt das Ammoniak Iod auf, und färbt sich blau. Durch kochenden Weingeist wird es in grünes Oxydulhydrat verwandelt. In Essigsäure löst es sich mit gelbgrüner Farbe; mit kochender wässriger Kleesäure liefert es kleesaures Nickeloxydul. ERDMANN.

			ERDMANN (9).
NiJ	155,5	24,76	23,17 bis 24,9
9NiO	387,5	53,74	52,80 54,7
15HO	185	21,50	24,00 20,4
NiJ, 9NiO + 15Aq	628	100,00	99,97 100,00

**C. Iodsaures Nickeloxydul.** — Iodsaures Kali fällt nicht die Nickelsalze. PLEISCHL. — Man löst frischgefälltes Nickeloxydulhydrat in wässriger Iodsäure, dampft ab, und erkaltet. — Hellgrünes Krystallpulver, welches bei 100° sein Wasser verliert, dann bei weiterem Erhitzen Ioddampf und Sauerstoffgas entwickelt, und reines Oxydul lässt. Es löst sich in 120,3 Th. Wasser von 15°, in 77,35 kochendem. RAMMELSBURG (*Pogg.* 44, 562).

	Krystallpulver.	RAMMELSBURG.
NiO	87,5	17,65
JO5	166	78,12
HO	9	4,23
NiO, JO5 + Aq	262,5	100,00

## Nickel und Brom.

**A. Brom-Nickel.** — Dunkelglühende Nickelfeile verschluckt den Bromdampf, wird bräunlich, bei stärkerem Erhitzen dem Musivgold ähnlich, und sublimirt sich bei heftigem Rothglühen zum Theil in gelben, glimmerähnlichen Schuppen. — Das Bromnickel zerfällt bei starkem Rothglühen an der Luft in Bromdampf und Nickeloxydul. Es wird durch erhitzte Salpetersäure zersetzt, und lässt beim Abdampfen und Glühen Nickeloxydul. BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* 44, 389; auch *J. Pharm.* 16, 655).

	BERTHEMOT.		
Ni	29,5	27,84	27,09
Br	78,4	72,66	72,91
NiBr	107,9	100,00	100,00

**Gewässertes Bromnickel oder Hydrobrom-Nickeloxydul.** — 1. Das Bromnickel zerfließt an der Luft und löst sich in Wasser, nach der Sublimation langsamer. — 2. Man digerirt Nickel mit Brom und Wasser. BERTHEMOT. — Die erhaltene grüne Lösung wird beim Abdampfen bräunlich, und liefert kleine schmutzig-weiße, sehr zerfließliche Nadeln. BERTHEMOT. Die Krystalle haben dieselbe grüne Farbe, wie andere Nickelsalze, werden in der Glocke über Vitriolöl unter Wasserverlust gelb, und verlieren bei 200° allmählig 20,15 Proc. Wasser. RAMMELSBURG (*Pogg.* 55, 248). — Die wässrige Lösung setzt an der Luft einige Flocken von Nickeloxydul ab; beim Abdampfen lässt sie röthliches Bromnickel. BERTHEMOT.

	Krystallisirt.		RAMMELSBURG.
NiBr	107,9	79,98	79,95
3 HO	27	20,02	20,15
NiBr, 8 Aq	184,9	100,00	100,00

Das Bromnickel löst sich in Salzsäure, Ammoniak, Weingeist und Aether. BERTHEMOT.

**B. Bromsaures Nickeloxydul.** — Man fällt schwefelsaures Nickeloxydul durch bromsauren Baryt, und verdunstet das Filtrat unter einer Vitriolöl-haltenden Glocke. — Schöne regelmäßige Oktaeder. — Die Krystalle entwickeln beim Erhitzen zuerst Wasser, dann, unter lebhafter Zersetzung, Brom und Sauerstoffgas, und lassen 16,47 Proc. Nickeloxydul. Sie lösen sich in 3,58 Th. kaltem Wasser. RAMMELSBURG (*Pogg.* 55, 69).

	Trocken.		Krystallisirt.		RAMMELSBURG.
NiO	37,5	24,05	NiO	87,5	17,86
BrO <sup>5</sup>	118,4	75,95	BrO <sup>5</sup>	118,4	56,41
			6 HO	54	25,78
NiO, BrO <sup>5</sup>	155,9	100,00	+ 6 Aq	209,9	100,00

## Nickel und Chlor.

**A. Einfach-Chlor-Nickel.** — 1. Feinzertheiltes Nickel verbrennt bei schwachem Glühen in einem Strom von trockenem Chlorgase unter starkem Feuer zu gelben, dem Musivgold

ähnlichen, Krystallschuppen. H. ROSE (*Pogg.* 20, 156). Auch erhält man durch Zersetzung des Schwefelnickels mit Chlorgas neben Chlorschwefel, grösstentheils sublimirtes, Chlornickel. FELLEBERG. — 2. Durch Abdampfen der wässrigen Lösung des Chlornickels oder salzsauren Nickeloxyduls bis zur völligen Trockne. PROUST. Das so durch Abdampfen erhaltene Chlornickel lässt sich durch Glühen in einer Retorte in sublimirtes verwandeln. Hierbei entwickelt sich etwas Chlor, durch den Sauerstoff der Luft freigemacht. Die sich erhebenden Flittern fliegen in der Retorte umher; bei anhaltendem Glühen sublimirt sich alles Chlornickel, bei kürzerem bleibt auf dem Boden eine dem Musivgold ähnliche Masse, viel kleine Krystalle und an den Wandungen graue Wärrchen von Nickeloxydul haltend. ERDMANN.

Das sublimirte Chlornickel erscheint in zarten, talkartig anzufühlenden, im Einzelnen blassgelben, in Masse goldgelben glänzenden Krystallschuppen. PROUST, BUCHOLZ, ERDMANN, FELLEBERG. Das durch Abdampfen erhaltene ist eine braungelbe erdige Masse. PROUST, ERDMANN. — Das Chlornickel lässt sich wiederholt sublimiren, wobei es keine Schmelzung erleidet. Im luftleeren Raume erfolgt die Sublimation ohne alle Zersetzung; bei der Sublimation in lufthaltenden Gefässen entwickelt sich, wie auch PROUST und BUCHOLZ fanden, etwas Chlor, und es zeigen sich an den Glaswandungen graue Wärrchen von Nickeloxydul. ERDMANN. Bei längerem gelinden Glühen an der Luft geht daher das Chlornickel in ein graugrünes Pulver von chlorfreiem Nickeloxydul über. ERDMANN. — Das Chlornickel wird in der Hitze durch Wasserstoffgas sehr leicht zu Metall reducirt; durch Phosphorwasserstoffgas wird es, so leicht, wie Chlorkupfer, in Phosphornickel und salzsaures Gas zersetzt; durch Schmelzen mit Phosphor in Phosphornickel und Chlorphosphor. H. ROSE (*Pogg.* 27, 117). — Das sublimirte Chlornickel wird nur bei längerem Kochen mit Kalilauge völlig in grünes Nickeloxydulhydrat verwandelt. In Ammoniak löst es sich, auch bei völlig abgehaltener Luft, langsam aber vollständig mit blauer Farbe. ERDMANN. Einige nicht ganz richtige Beobachtungen von BUCHOLZ veranlassten ihn zu der Ansicht, das sublimirte Chlornickel halte weniger Chlor, als das durch Abdampfen dargestellte. Andererseits nimmt LASSAIGNE nach seiner Analyse mehr als 1 At. Chlor auf 1 Nickel darin an. Beide Ansichten werden durch die oben angeführten Beobachtungen ERDMANN's und dessen hier folgende Analysen widerlegt.

	ERDMANN.		BERTHIER.		LASSAIGNE.		
			Subli- mirt.	Durch Abdampfen.		Subli- mirt.	Durch Abdampfen.
Ni	29,5	45,45	45,25	45,33	45,3	38,33	52,63
Cl	35,4	54,55	54,75	54,67	54,7	66,67	47,87
NiCl	64,9	100,00	100,00	100,00	100,0	100,00	100,00

**Gewässertes Chlornickel oder salzsaures Nickeloxydul.** — 1. Das durch Abdampfen erhaltene Chlornickel zieht aus der Luft schnell Wasser an, unter erst citronengelber, dann grüner Färbung; es löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung. War zu stark abgedampft, so bleiben Flocken von *Omelin*, *Chemic* B. III.

Nickeloxydul ungelöst. ERDMANN. Das sublimirte Chlornickel färbt sich an der Luft in 2 Tagen hellgrün, und löst sich dann leicht in Wasser. PROUST, H. ROSE. War es aber nicht zuvor der Luft ausgesetzt, so löst es sich sehr langsam, FELLEBERG, nur bei fortgesetztem Kochen mit Wasser, und selbst in heißer Salzsäure nur schwierig, PROUST. — 2. Dieselbe Flüssigkeit entsteht durch Lösen des Nickels in Salpetersalzsäure (in Salzsäure löst es sich sehr langsam), oder des Oxyduls, Oxydulhydrats oder kohlensauren Oxyduls in Salzsäure bis zur Sättigung. — Durch Abdampfen und Erkalten der Lösung erhält man körnige, grasgrüne Krystalle, wie es scheint, kurze 4seitige Säulen, welche an der Luft zerfließen, oder schwach verwittern, je nach dem Feuchtigkeitszustande derselben, und sich in  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Th. kaltem Wasser und auch in Weingeist lösen. TUPPUTI. Die Lösung zerfällt mit unterchloriger Säure in Chlorgas und niederfallendes Hyperoxyd. BALARD.

	Krystallisirt.		PROUST.
NiCl	84,9	44,48	45
9HO	81	55,52	55
NiCl, 9Aq	145,9	100,00	100

B. Gewässertes Nickeloxydul-Chlornickel oder basisch-salzsäures Nickeloxydul. — Schwer in Wasser löslich, geröthetes Lackmuspapier bläuernd. BERZELIUS.

#### Nickel und Fluor.

Fluornickel und Nickeloxydul-Fluornickel verhalten sich, wie die entsprechenden Kobaltsalze, nur dass sie statt roth blassgrün sind. BERZELIUS.

#### Nickel und Stickstoff.

A. Stickstoff-Nickel? — Nach dem Verfahren, wie es bei Stickstoffzink (III, 31) angegeben ist, erhält man wenig schmierige Materie. GROVE.

B. Salpetersaures Nickeloxydul. — a. Basisch. — Durch Erhitzen des einfachsauren Salzes bis zu einem gewissen Punkte. — Gelbgrünes, nicht in Wasser lösliches Pulver. Enthält 88 Oxydul auf 12 Säure. PROUST.

b. Einfach. — Das Metall löst sich schnell in der Salpetersäure unter Salpetergas- und Wärme-Entwicklung auf. — Das entwässerte Salz ist gelb. — In der Hitze wird es erst zu basischem Salze, dann nach PROUST zu Oxydul, oder, nach BERZELIUS, beim gelinden Erhitzen zu Hyperoxyd. — In Verbindung mit Wasser bildet es smaragdgrüne, 8seitige Säulen, TUPPUTI, rhomboidale Krystalle, BRASMAN, welche das Wasser durch Erhitzen verlieren, an der Luft, je nach ihrem Gehalt an Feuchtigkeit, schwach verwittern oder stark zerfließen, und in 2 Th. kaltem Wasser und auch in Weingeist löslich sind. TUPPUTI.

Trocken.			Krystallsirt.			
			Berechnung nach	MILLON.	PROUST.	
NiO	37,5	40,98	NiO	37,5	25,78	25
NO <sup>s</sup>	54	59,02	NO <sup>s</sup>	54	37,11	33
			6 HO	54	37,11	20
NiO, NO <sup>s</sup>			+ 6 Aq	145,5	100,00	100

**C. Nickeloxydul-Ammoniak.** — Wässriges Ammoniak löst das trockne Oxydul sehr langsam, das Hyperoxydhydrat, unter Entwicklung von Stickgas, etwas schneller, das Oxydulhydrat sehr schnell, doch so, dass einige grüne Flocken übrig bleiben. — Die Flüssigkeit ist bei vorwaltendem Ammoniak violett, bei mehr Oxydul lavendelblau, bei vollkommener Sättigung mit Oxydul lasurblau. — Wird durch Erhitzen, unter Verflüchtigung des Ammoniaks, zersetzt, und lässt Nickeloxydulhydrat in Krystallkörnern fallen. — Setzt an der Luft grüne Flocken von kohlen-saurem Nickeloxydul-ammoniak mit vorwaltendem Oxydul ab, bis die Flüssigkeit, durch Verlust sämtlichen Nickels, gänzlich entfärbt ist. Nur bei Gegenwart einer stärkeren Säure bleibt Nickeloxydul in Form eines grünen Doppelsalzes gelöst. TUPPUTI. Die fixen Alkalien fallen daraus eine Verbindung von Nickeloxydul und fixem Alkali.

**D. Kohlensaures Nickeloxydul-Ammoniak.** — a. *Mit vorwaltendem kohlensauren Ammoniak.* — Kohlensaures Nickeloxydul löst sich in wässrigem kohlensauren Ammoniak mit grünblauer Farbe.

b. *Mit vorwaltendem kohlensauren Nickeloxydul.* — Bildet sich beim Aussetzen des wässrigen Nickeloxydulammoniaks und der so eben erwähnten Flüssigkeit a an die Luft in blassgrünen, unlöslichen Flocken. TUPPUTI.

**E. Phosphorsaures Nickeloxydul-Ammoniak.** — Die Lösung des phosphorsauren Nickeloxyduls in Ammoniak, so lange gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, setzt blass apfelgrüne Flocken ab, welche neben Phosphorsäure und Nickeloxydul auch Ammoniak halten. TUPPUTI. Weingeist schlägt aus der Lösung des phosphorsauren Nickeloxyduls in Ammoniak ein hellblaugrünes, ebenfalls Ammoniak haltendes Pulver nieder, und, wenn man den Weingeist über die ammoniakalische Lösung schichtet, Krystallkörner. EDMANN. — Die Lösung des metaphosphorsauren Nickeloxyduls lässt an der Luft alles Nickel fallen, als erst graulichen, dann schön grünen Niederschlag. PASOZ (*Ann. Chim. Phys.* 54, 333).

**F. Hydrothion-Nickeloxydul-Ammoniak.** — Gewässertes Schwefelnickel löst sich wenig in Ammoniak und in Hydrothion-Ammoniak mit gelbbrauner Farbe.

**G. Unterschwefligsaures und Nickeloxydul-Ammoniak.** — Man übersättigt die concentrirte Lösung des unterschwefligsauren Nickeloxyduls mit Ammoniak, versetzt das blaue Gemisch mit absolutem Weingeist, wäscht das gefällte blaue

Krystallmehl mit Weingeist, presst es zwischen Papier aus, und bewahrt es schnell in gut verschlossenen Flaschen. An der Luft wird es schnell grün. RAMMELSBURG (*Pogg.* 50, 306).

			RAMMELSBURG.
$2\text{NH}_3$	34	19,50	21,98
$\text{NiO}$	37,5	21,62	21,27
$\text{S}^2\text{O}_2$	48	27,67	
$6\text{HO}$	54	31,12	
<hr/>			
$2\text{NH}_3 + \text{NiO}, \text{S}^2\text{O}_2 + 6\text{Aq}$	173,5	100,00	

**H. Unterschwefelsaures Nickeloxydul mit Ammoniak.** — Fällt beim Versetzen der wässrigen Lösung des unterschwefelsauren Nickeloxyduls mit Ammoniak als blaues Krystallmehl nieder, welches durch Auflösen in warmem Ammoniak und Erkalten in reineren Krystallen erhalten wird. — Schön violettblaue kleine Säulen, durch Vorherrschen von 2 Seitenflächen in Blättchen erscheinend. Entwickelt, in einer Röhre erhitzt, Ammoniak, dann schwefligsaures und schwefelsaures Ammoniak, und lässt ein theils gelbes, theils schwarzes Gemenge von Schwefelnickel und schwefelsaurem Nickeloxydul. Wird durch Wasser zersetzt unter Freiwerden von Ammoniak und Fällung von Nickeloxydul. RAMMELSBURG (*Pogg.* 58, 295).

			RAMMELSBURG.
$8\text{NH}_3$	51	31,78	30,09
$\text{NiO}$	37,5	23,36	23,86
$\text{S}^2\text{O}_5$	72	44,86	
<hr/>			
$8\text{NH}_3 + \text{NiO}, \text{S}^2\text{O}_5$	160,5	100,00	

**I. Schwefelsaures Nickeloxydul mit Ammoniak.** — Trocknes schwefelsaures Nickeloxydul verschluckt 65,91 Proc. trocknes Ammoniakgas sehr rasch, unter starker Erhitzung und bedeutendem Anschwellen zu einem blass violett-weißen Pulver. Etwa noch vorhandenes Wasser wird dabei, wohl in Folge der Erhitzung, ausgetrieben. Das Pulver entwickelt bei mäßigem Erhitzen viel Ammoniak nebst etwas schwefligsaurem Ammoniak und Wasser; der gelbe Rückstand löst sich in Wasser, bis auf etwas, als schwarzes Pulver bleibendes, reducirtes Nickel. Nach raschem Erhitzen ist der Rückstand an einigen Stellen durch reducirtes Nickel geschwärzt. Das Pulver löst sich in Wasser mit blauer Farbe unter Abscheidung von grünem Oxydulhydrat. H. ROSE (*Pogg.* 20, 151).

			H. ROSE.
$3\text{NH}_3$	51	39,69	39,78
$\text{NiO}, \text{SO}_3$	77,5	60,81	60,27
<hr/>			
$3\text{NH}_3 + \text{NiO}, \text{SO}_3$	128,5	100,00	100,00

**K. Schwefelsaures und Nickeloxydul-Ammoniak.** — Die dunkelblaue Lösung des krystallisirten schwefelsauren Nickeloxyduls in möglichst starkem Ammoniak setzt in der Kälte Krystalle ab; auch kann man sie im Vacuum über Vitriolöl zum Krystallisiren verdunsten, oder durch Weingeist fällen, und den hellblauen Niederschlag aus der Auflösung in

möglichst wenig warmem Wasser durch Erkalten krystallisiren lassen. — Durchsichtige, dunkelblaue, rectanguläre Säulen, mit 2, auf die schmalen Seitenflächen gesetzten Flächen zugespitzt. Die durch Verdunsten im Vacuum erhaltenen Krystalle sind, durch eingeschlossene Mutterlauge, mehr blaugrün gefärbt. — Die Krystalle zerfallen an der Luft oder im Vacuum zu einem hellblauen Pulver. Beim Erhitzen im Glasrohr geben sie Wasser, Ammoniak, schwefligsaures Ammoniak und ein graugrünes Pulver, wohl basisch-schwefelsaures Nickeloxydul. Sie lösen sich leicht, mit blauer Farbe in Wasser; die concentrirte Lösung entwickelt beim Kochen Ammoniak, und setzt grüne Flocken von Oxydulhydrat ab, welches auch nach langem Auswaschen noch Schwefelsäure hält. Unlöslich in, selbst verdünntem, Weingeist. ERDMANN.

	Krystallisirte.		ERDMANN.
2NH <sup>3</sup>	34	26,26	28,71
NI <sup>2</sup> O	37,5	28,96	28,62
SO <sup>3</sup>	40	30,88	30,83
2HO	18	13,90	16,84
<hr/>			
NH <sup>4</sup> O, NI <sup>2</sup> O + NH <sup>4</sup> O, SO <sup>3</sup>	129,5	100,00	100,00

L. *Schwefelsaures Nickeloxxydul-Ammoniak.* — Durch Zusammenbringen des schwefelsauren Nickeloxxyduls mit schwefelsaurem Ammoniak. Blaugrüne Krystalle von der Form des schwefelsauren Bittererde-Ammoniaks. MITSCHERLICH. Spec. Gew. 1,801 THOMSON, 1,915 KOPP. In 4 Th. kaltem Wasser löslich. LINK (Crelt Ann. 1796, 1, 82).

Krystallisirte, Berechnung nach MITSCHERLICH.			
NH <sup>3</sup>	17	8,61	
NI <sup>2</sup> O	37,5	18,99	
2SO <sup>3</sup>	80	40,61	
7HO	63	31,89	
<hr/>			
NH <sup>4</sup> O, SO <sup>3</sup> + NI <sup>2</sup> O, SO <sup>3</sup> + 6Aq	197,5	100,00	

M. *Iodnickel-Ammoniak.* — a. *Drittelsaures.* — Die gesättigte Lösung des Iodnickels in Wasser gibt bei der Uebersättigung mit Ammoniak weißliche Flocken, die sich beim Erwärmen langsam, mit erst röthlicher, dann hellblauer Farbe lösen. ERDMANN. Die Flocken sind hellblau, und sie lösen sich beim Erwärmen bis auf wenig grünen Rückstand. RAMMELSBURG. Die blaue Lösung setzt unter völliger Entfärbung beim Erkalten (oder auch bei Weingeistzusatz, RAMMELSBURG) die Verbindung a theils als hellblaues schweres Krystallpulver, theils in kleinen glänzenden blauen Oktaedern ab. Dieselben entwickeln beim Erhitzen Ammoniak und Salmiak, dann, unter Schwärzung, Iod, und lassen eine Verbindung von Nickeloxxydul mit Iodnickel. ERDMANN. Sie verlieren bei 100° nur wenig Wasser, in stärkerer Hitze Ammoniak mit etwas Wasser, und der erst rothbraune, dann schwarzgrüne, nicht geschmolzene Rückstand ist reines Iodnickel. RAMMELSBURG. Das Wasser ist wohl nicht wesentlich, doch lässt es sich nicht ohne Zersetzung der Verbindung völlig entfernen.



An der Luft färbt sich die Verbindung unter Verlust von Ammoniak erst grün, dann braun. In Wasser löst sie sich unter Abscheidung hellgrüner Flocken von Oxydulhydrat, die sehr wenig Iod, kein Ammoniak, halten, zu einer blauen Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit wieder Krystalle derselben Verbindung absetzt. RAMMELSBURG (*Pogg.* 48, 119). Sie löst sich sehr schwer in überschüssigem Ammoniak. ERDMANN.

Krystallisirt.			ERDMANN. Nach Abzug des Wassers	
3NH <sup>3</sup>	51	24,69	22,67	23,08
NiJ	155,5	75,81	75,57	76,92
HO			1,76	
3NH <sup>3</sup> , NiJ	206,5	100,00	100,00	100,00

b. *Halbsaures*. — Iodnickel absorbiert nicht in der Kälte, aber bei schwachem Erwärmen Ammoniakgas, 18,151 Proc., wobei es sich erhitzt und zu einer gelbweißen Masse aufschwillt. RAMMELSBURG.

RAMMELSBURG.			
2NH <sup>3</sup>	84	17,94	15,36
NiJ	155,5	82,06	84,64
2NH <sup>3</sup> , NiJ	189,5	100,00	100,00

N. *Iodsaures und Nickeloxydul-Ammoniak*. — Aus der blauen Lösung des iodsauren Nickeloxyduls in Ammoniak fällt Weingeist kleine Krystalle oder ein hellblaues Krystallmehl, welche sich in der Hitze der Kobaltverbindung sehr ähnlich verhalten, und 2NH<sup>3</sup> + NiO, JO<sup>5</sup> [oder NH<sup>3</sup>, NiO + NH<sup>3</sup>, JO<sup>5</sup>] zu sein scheinen. RAMMELSBURG (*Pogg.* 44, 562).

O. *Bromnickel-Ammoniak*. — 1. Gepulvertes trocknes Bromnickel verwandelt sich in Ammoniakgas in ein blass-violettes Pulver. — 2. Die concentrirte wässrige Lösung des Bromnickels, mit überschüssigem Ammoniak erwärmt, gibt eine blaue Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten ein hellblaues Krystallpulver von gleicher Zusammensetzung absetzt. — Die nach (1 oder 2) erhaltene Verbindung entwickelt beim Erhitzen ihr Ammoniak; sie löst sich in wenig Wasser mit blauer Farbe; aber bei weiterem Wasserzusatz fällt Oxydulhydrat nieder, und die Flüssigkeit bleibt blassblau. RAMMELSBURG (*Pogg.* 55, 243).

RAMMELSBURG.				
			(1)	(2)
3NH <sup>3</sup>	51	22,10	20,74	20,25
Ni	29,5	15,56	69,86	19,27
Br	78,4	49,34		
3NH <sup>3</sup> , NiBr	158,9	100,00	100,00	

P. *Bromsaures Nickeloxydul mit Ammoniak*. — Man fällt die concentrirte Lösung des bromsauren Nickeloxyduls in Ammoniak durch Weingeist. — Blaugrünes Krystallmehl. — Dasselbe gibt beim Erhitzen unter Zischen Bromdampf, Stickgas und Sauerstoffgas, und ein Sublimat von Hydrobrom-Ammoniak, und lässt ein Gemenge von Nickeloxydul und

**Bromnickel.** Es entwickelt bei anhaltendem Kochen mit Kali alles Ammoniak. Es löst sich in Wasser dem kleinern Theil nach unersetzt mit blauer Farbe, während das Uebrige unter Abscheidung grüner Flocken von Oxydulhydrat zersetzt wird. **RAMMELSBURG** (*Pogg.* 55, 60).

**Q. Chlornickel-Ammoniak.** — 1. Chlornickel absorbt bei gewöhnlicher Temperatur 74,84 Proc. trocknes Ammoniakgas unter Entwicklung von Wärme und Aufschwellen zu einem weissen Pulver, mit schwachem Stich ins Violette. Das Pulver entwickelt beim Glühen Ammoniakgas nebst etwas Salmiak, und lässt Chlornickel mit etwas metallischem Nickel. In Wasser löst es sich mit bläulicher Farbe unter Abscheidung grünen Oxydulhydrats. **H. ROSE** (*Pogg.* 20, 155). — 2. Aus der Lösung des Chlornickels in wässrigem Ammoniak erhält man durch Weingeistzusatz ein hellblaues Pulver, und durch Erkalten blaue, ins Violette spielende, undurchsichtige grofse Oktaeder mit abgestumpften Ecken und Kanten. Sie geben, im Vacuum erhitzt, unter Verknistern und Zerfallen zu einem gelben Pulver, eine Spur Wasser, dann Ammoniak, während Chlornickel bleibt; bei heftigem Glühen erhält man ein geringes Sublimat von Salmiak und Chlornickel, und dem zurückbleibenden Chlornickel ist etwas Nickel beigemengt; bei Luftzutritt bleibt Nickeloxxydul. Sie zerfallen an warmer Luft oder im Vacuum über Vitriolöl bald zu einem gelben Pulver. Sie lösen sich in kaltem Wasser ohne Zersetzung, aber beim Kochen entwickelt die Lösung Ammoniak, und setzt grüne Flocken von chlorfreiem Oxydulhydrat ab. Unlöslich in Weingeist. **ERDMANN** (*J. pr. Chem.* 7, 266; 19, 445).

**H. ROSE. ERDMANN.**

			(1)	(2)
8NH <sup>3</sup>	51	44,00	42,81	
NI	29,5	25,45	57,19	25,3
CI	35,4	30,55		30,3
3NH <sup>3</sup> , NI <sup>2</sup> CI	115,9	100,00	100,00	

**R. Salzsaurer Nickeloxxydul-Ammoniak.** — Durch Vermischen des salzsauren Nickeloxxyduls mit Salmiak. — Grün, undeutlich krystallisirend. **TUPPUTI.**

**S. Fluor-Nickelammonium, oder flusssaures Nickeloxxydul-Ammoniak.** — Körnige, leicht in Wasser lösliche Krystalle. **BERZELIUS.**

**T. Salpetersaures und Nickeloxxydul-Ammoniak.** —

1. Die concentrirte Lösung des normalen salpetersauren Nickeloxxyduls in Ammoniak liefert in der Frostkälte grofse, sapphirblaue, durchsichtige, regelmässige Oktaeder, zum Theil mit abgestumpften Ecken. Man kann auch das Salz aus der Lösung durch absoluten Weingeist fällen; da es aber in verdünntem Weingeist etwas löslich ist, so erhält man weniger, in Gestalt eines körnigen, mit Weingeist zu waschenden Niederschlags. — Die Krystalle zerfallen an der Luft allmählig durch Verlust von Ammoniak zu

einem blauweißen Pulver, welches an feuchter Luft zum Theil zerfließt. Sie schmelzen beim Erhitzen, entwickeln erst Wasser und Ammoniak, dann, unter leichter Verpuffung, salpetrige Dämpfe, und lassen reines Oxydul. An der Luft auf Platinblech erhitzt, verbrennen sie unter ziemlich starkem Verpuffen, schwarzes Oxydul, vielleicht mit Hyperoxyd gemengt, lassend. Sie lösen sich leicht in kaltem Wasser; die blaue Lösung entwickelt beim Kochen Ammoniak, und setzt Flocken von reinem Oxydulhydrat ab, während salpetersaures Ammoniak gelöst bleibt; die verdünnte Lösung zersetzt sich sehr schnell, schon bei anfangendem Kochen; die concentrirte bleibt beim Kochen lange blau. ERDMANN.

	Krystallisirt.		ERDMANN.
2NH <sup>3</sup>	34	25,28	27,16
NIO	37,5	27,88	27,52
NO <sup>5</sup>	54	40,14	38,89
HO	9	6,70	6,43

NH<sup>3</sup>, NIO + NH<sup>4</sup>O, NO<sup>5</sup> 184,5 100,00 100,00

U. *Salpetersaures Nickeloxydul-Ammoniak.* — Grüne, undeutliche Krystalle, in 3 Th. kaltem Wasser auflöslich. THÉNARD (Scher. J. 10, 428).

#### Nickel und Kalium.

A. *Nickeloxydul-Kali.* — a. Kalihydrat liefert mit Nickeloxydul ein bläuliches Glas. KIRWAN. — b. Wässriges Kali erzeugt in Nickeloxydul-Ammoniak einen grünen Niederschlag, welcher an heißes Wasser allmähig alles Kali abtritt und sich in reines Hydrat verwandelt. BERZELIUS. — c. Das Nickeloxydulhydrat löst sich in äußerst geringer Menge in wässrigem Kali auf. TUPPUTI.

B. *Schwefelsaures Nickeloxydul-Kali.* — Durch Vermischen des schwefelsauren Nickeloxyduls mit schwefelsaurem Kali; durch Auflösen des reinen oder kohlsäuren Oxyduls in wässrigem doppelt-schwefelsauren Kali. — Im wasserfreien Zustande gelb. Schmilzt bei schwachem Glühen zu einer braunen Flüssigkeit, welche sich nach dem Erkalten in Wasser zu einem gelben, sich allmähig lösenden Pulver vertheilt. GM. Verwandelt sich bei stärkerem Glühen in ein schwarzes Gemenge von Nickeloxydul und schwefelsaurem Kali. — Wird an der feuchten Luft grün, und bildet mit Wasser bläulich-grüne, durchsichtige, luftbeständige Krystalle, von 2,124 spec. Gew. KOPP, isomorph mit schwefelsaurem Bittererde-Ammoniak u. s. w. MITSCHERLICH. Fig. 85; i : u oder u' = 103° 15'; i : a = 154° 32'; i : f = 116° 17'; u : u' = 109° 10'; u : t = 125° 25'. BROOKE (Ann. Phil. 22, 438). In 8 bis 9 Th. kaltem Wasser auflöslich. TUPPUTI.

Krystallisirt.	Berechnung nach MITSCHERLICH.	COOPER.	PROUST.
KO	47,3	21,58	20,48
NIO	37,5	17,10	17,54
2SO <sup>3</sup>	80	36,63	37,80
6HO	54	24,69	24,08
KO, SO <sup>3</sup> + NIO, SO <sup>3</sup> + 6Aq	218,7	100,00	100,00

**C. Fluor-Nickelkathium.** — Kleine, körnige, blass apfelgrüne, leicht in Wasser lösliche Krystalle. **BERZELIUS.**

#### Nickel und Natrium.

**A. Nickeloxydul-Natron.** — Das Natron fällt aus gelösten Nickelsalzen Nickeloxydul-Natron, an heisses Wasser allmählig alles Natron abtretend. **BERZELIUS.** — Das Nickeloxydul löst sich vor dem Löthrohre nicht in kohlensaurem Natron.

**B. Mit Borax** bildet weniger Nickeloxydul vor dem Löthrohre in der äussern Flamme ein in der Hitze hyacinthfarbiges, in der Kälte blassgelbes Glas; in gröfserer Menge ein in der Hitze undurchsichtig dunkelbraunes, in der Kälte klar dunkelrothes. Die innere Flamme färbt das Glas grau, durch feinvertheiltes reducirtes Nickel, welches sich dann, ohne zu schmelzen, dichter vereinigt. **BERZELIUS.** Zusatz von Salpeter oder einem andern kalihaltenden Körper führt die braune Farbe des in die äussere Flamme gehaltenen Glases in die bläuliche oder dunkelpurpurfarbene über. **HARKORT.**

**C. Gegen Phosphorsalz** zeigt das Nickeloxydul dieselben Verhältnisse, nur verschwindet die Farbe in der Kälte fast völlig, und die innere Flamme wirkt nicht reducirend, wohl aber Zinn nach einiger Zeit. **BERZELIUS.**

#### Nickel, Baryum und Strontium.

**Nickeloxydul-Baryt und Nickeloxydul-Strontian.** — Fallen nieder beim Vermischen des Nickeloxydul-Ammoniaks mit Baryt- oder mit Strontian-Wasser; durch schwefelsaures Ammoniak oder schwefelsaures Kali zersetzbar. **BERZELIUS.**

#### Nickel und Calcium.

**Nickeloxydul-Kalk.** — Wie Nickeloxydul-Baryt.

#### Nickel und Magnium.

**A. Nickeloxydul-Bittererde.** — Fällt beim Versetzen eines, mit einem Bittererdesalze gemischten Nickelsalzes mit Ammoniak nieder, ohne dass überschüssiges Ammoniak alles Nickeloxydul daraus auszuziehen vermöchte. **BERZELIUS.**

**B. Phosphorsaure Nickeloxydul-Bittererde.** — Fällt aus einer, Phosphorsäure haltenden, Lösung des Nickeloxyduls und der Bittererde in einer Säure beim Zusatz von Ammoniak nieder, auch wenn dieses vorwaltet. **H. ROSE.**

#### Nickel und Aluminium.

**A. Alaunerde-Nickeloxydul.** — Wie Nickeloxydul-Bittererde.

**B. Fluor-Aluminiumnickel oder flusssaures Alaunerde-Nickeloxydul.** — Durch Abdampfen des wässrigen Gemisches von flusssaurer Alaunerde und flusssaurem Nickeloxydul. Blass

apfelgrüne, lange Nadeln, langsam aber vollständig in Wasser löslich. Ammoniak schlägt daraus A nieder. BERZELIUS.

#### Nickel und Silicium.

A. *Gewässertes Fluor-Siliciumnickel* oder *flusssaures Kieselerde-Nickeloxydul*. —  $\text{NiF}, \text{SiF}_2 + 7\text{Aq.}$  — Durch Abdampfen der Lösung von kohlensaurem Nickeloxydul in Kieselwasser in Wasser löslich. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 198).

B. *Nickeloxydul-Glasflüsse*. — Das Nickeloxydul theilt den Kali-haltenden Glasflüssen eine bläuliche, den Natron-haltenden eine Hyacinth-Farbe.

#### Nickel und Scheel.

A. *Scheelsaures Nickeloxydul*. — a. *Einfach*. — Aus Nickelsalzen fällt einfach-scheelsaures Kali ein hellgrünes Pulver, welches beim Glühen unter Verlust seines Wassers braungelb wird, und sich im ungeglühten Zustande nicht in Wasser und Kleesäure, aber in kochender Phosphor- oder Essig-Säure und in warmem Ammoniak löst. ANTHON.

	Geglüht.		ANTHON.		Lufttrocken.		ANTHON.
NiO	37,5	23,81	25	NiO	37,5	17,73	18
WO <sup>3</sup>	120	76,19	75	WO <sup>3</sup>	120	56,74	54
				6HO	54	25,53	28

NiO, WO<sup>3</sup> 157,5 100,00 100 + 6Aq 211,5 100,00 100

b. *Zweifach*. — Zweifach-scheelsaures Alkali gibt mit Nickelsalzen einen Niederschlag, der beim Schütteln zu einem etwas klebrigen Klumpen zusammenbackt, an der Luft zu einer hellgrünen, etwas durchscheinenden Masse erhärtend. Das hellgrüne Pulver derselben wird unter Wasser wieder knethar. Die Masse wird noch vor dem Glühen braun, verliert das Wasser, und backt bei starkem Glühen etwas zusammen. Das ungeglühte Salz löst sich nicht in Wasser, wenig in Kleesäure, völlig in erwärmter Phosphor- oder Essig-Säure. ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 345).

	Geglüht.		ANTHON.		Lufttrocken.		ANTHON.
NiO	37,5	18,51	12,5	NiO	37,5	11,96	11
2WO <sup>3</sup>	240	86,49	87,5	2WO <sup>3</sup>	240	76,56	77
				4HO	86	11,48	12

NiO, 2WO<sup>3</sup> 277,5 100,00 100,0 + 4Aq 313,5 100,00 100

B. *Dreifach-Schwefelscheelnickel*. —  $\text{NiS}, \text{WS}^3$ . — Wie bei Kobalt. BERZELIUS.

#### Nickel und Molybdän.

A. *Molybdänsaures Nickeloxydul*. — Molybdänsaures Kali fällt das salzsaure Nickeloxydul licht apfelgrün, RICHTER, weiß, HATCHET, in kochendem Wasser etwas löslich.

B. *Dreifach-Schwefelmolybdännickel*. —  $\text{NiS}, \text{MoS}^3$ . — Wie bei Kobalt.

**C. Vierfach-Schwefelmolybdännickel.** —  $\text{NiS}_4, \text{MoS}_4$ . — Im feuchten und trocknen Zustande schwarzbrauner Niederschlag, in überschüssigem Dreifachschwefelmolybdänkalium löslich, aber nach 24 Stunden daraus wieder niederfallend. **BERZELIUS.**

Nickel und Vanad.

**Vanadsaures Nickeloxydul.** — a. *Einfach.* — Die wässrige Lösung gibt beim Abdampfen eine dunkelgelbe, nicht krystallische Masse, in Wasser löslich, daraus durch Weingeist mit gelber Farbe fällbar. — b. *Saures.* — Die Lösung lässt beim Abdampfen kleine dunkelgelbe Krystalle, in Wasser löslich, daraus durch Weingeist mit dunkelgelber Farbe fällbar. Die Lösung in Ammoniak besitzt keine blaue Farbe. **BERZELIUS.**

Nickel und Chrom.

**Chromsaures Nickeloxydul.** — a. *Einfach?* — 1. Man versetzt die Lösung von b mit etwas fixem Alkali oder digerirt sie mit kohlen-saurem Nickelox-ydul. — Rothgelbes, nicht in Wasser lösliches Pulver. **TUPPUTI.** — 2. Chromsaures Kali gibt mit schwefelsaurem Nickelox-ydul erst in der Wärme einen reichlichen Niederschlag; die Flüssigkeit hält schwefelsaures Nickelox-ydul-Kali. **STOKES (Kastn. Arch. 18, 181).**

b. *Saures?* — Wässrige Chromsäure löst das Oxydulhydrat oder das kohlen-saure Oxydul mit gelbrother Farbe auf; die Auflösung setzt ein Pulver ab, welches in mehr Säure wieder löslich ist, und lässt nach **TUPPUTI** eine nicht krystallisirte zerfließliche Masse, nach **JOHN** eine rothe, farrenkraut-artig krystallisirte. Der trockne Rückstand zersetzt sich beim Glühen in Chromoxyd und in Nickelox-ydul. **JOHN.**

Das übermangansäure Kali fällt nicht das salzsaure Nickelox-ydul. **FROHMENZ.**

Nickel und Arsen.

**A. Arsen-Nickel.** — a. Durch sehr wenig Arsen wird das Nickel schon vor dem Löthrohr unter Borax schmelzbar, bleibt dabei aber noch ductil und magnetisch. **BERZELIUS.**

b. *Viertel?* — a. 100 Th. feinvertheiltes Nickel, mit 200 Arsen in verschlossenen Gefäßen erhitzt, liefern ohne Feuerentwicklung 150 bis 156 Th. eines pulvrigen oder spröden Arsennickels. **GEHLEN.** — β. 100 Th. arsensaures Nickelox-ydul, im Kohlentiegel weisgeglüht, liefern 61,5 Th. Arsen-nickel als ein grauweißes, sprödes, nicht magnetisches Korn von feinkörnigem Gefüge, welches ungefähr halb so viel Arsen enthält, als der Kupferrnickel. **BERTHIER.**

γ. *Plakodin.* — Xsystem 2 u. 1gliedrig. Man denke sich von den Figuren 91 bis 120 die Flächen u, t, i und f vereinigt; hierzu können noch die Flächen e und z treten.  $u : u' = 64^\circ 32'$ ;  $t : u = 128^\circ 16'$ ;  $t : z = 135^\circ 20'$ ;  $i : f = 120^\circ 5'$ ; spaltbar nach u und t. **Spec. Gew.**

7,988 bis 8,062. Etwas heller speisgelb, als Magnetkies; von schwarzem Pulver. BREITHAUPT (*Pogg.* 53, 631). — Entwickelt beim Erhitzen in einer Röhre etwas arsenige Säure, und bei starkem Luftzutritt auch schweflige. Schmilzt vor dem Löthrohr auf Kohle ziemlich leicht mit Arsenrauch; gibt nach dem Rösten mit Borax ein blaues Glas. PLATTNER (*Pogg.* 58, 288).

	Plakodin.		PLATTNER.
4 Ni	117	60,94	57,05
Co			0,92
Fe			Spur
Cu			0,86
1 As	75	39,06	39,71
S			0,62
<hr/>			
Ni <sup>4</sup> As	192	100,00	99,16

c. *Drittel.* — *Krystallisirte Kobaltspeise.* Beim Abbruch eines schadhast gewordenen Blaufarbenofens gefunden. Bildet sich seltner in der aus den Glashäfen abgelassenen Kobaltspeise. Scheint durch längeres Schmelzen des in den Kobalterzen enthaltenen Kupfernickels zu entstehen. WÖHLER. — Xsystem 4gliedrig. *Fig.* 24 u. 35;  $p : e = 132^{\circ} 10'$ ;  $e : e' = 106^{\circ} 28'$ ;  $e : e'' = 115^{\circ} 39'$ ;  $e : s = 165^{\circ} 17'$ ;  $s : s'' = 145^{\circ} 3'$ ; Spaltung nicht bemerkbar; unebener Bruch. G. ROSK (*Pogg.* 28, 434). Stark glänzend, hell tombakfarben, blasser roth, als Kupfernickel; nicht magnetisch. WÖHLER (*Pogg.* 26, 302).

	Krystallisirte Kobaltspeise.		WÖHLER.
3 Ni	88,5	54,13	52,70
As	75	45,87	44,05
Mn, Fe, Cu			1,00
S			1,65
<hr/>			
Ni <sup>3</sup> As	163,5	100,00	100,00

d. *Halb.* — *Kupfernickel.* — Doppelt 6seitige Pyramide. GLOCKER (*J. pr. Chem.* 12, 189). Xsystem 2 u. 2gliedrig; *Fig.* 48, ohne p-Fläche und ohne die Abstumpfung zwischen y u. a;  $i : i = 60^{\circ} 16'$ ;  $i : a = 133^{\circ} 25'$ . BREITHAUPT (*Schw.* 68, 445). Spec. Gew. 7,5 bis 7,65. Härter als Apatit; gibt am Stahl Knöblaugeruch; von muschligen Brüche; licht kupferroth, von braunschwarzem Pulver. Nicht magnetisch. Schmilzt in der Glasröhre bei ihrem anfangenden Erweichen, etwas arsenige Säure, kein Arsen, sublimirend; schmilzt auf der Kohle vor dem Löthrohr mit starkem Arsenrauch zu einer silberweißen spröden Kugel. Liefert, an der Luft geröstet, einen gelbgrünen Rückstand, welcher auf der Kohle mit kohlensaurem Natron und etwas Borax ein ziemlich ductiles, magnetisches Metallkorn gibt. BERZELIUS. Verliert bei Istündigem Weissglühen 12 bis 15 Proc. an Gewicht, ohne sein Ansehen zu ändern. BREITHAUPT. Verliert, im Kohlentiegel  $\frac{1}{2}$  St. lang dem Gebläsefeuer ausgesetzt, nur 4 Proc. Arsen. WÖHLER. — Löst sich in Salpetersäure unter Abscheidung von arseniger; noch leichter in Salpetersalzsäure.

	Kupfernickel.			STROMEYER.		BERTHIER.		
	At.			Riechelsdorf.	At.		Allemont.	
Ni	3	59	44,03	44,21	24	708	42,60	39,84
Co								0,16
Fe				0,34				u. Mn. Spur
Pb				0,32				
Sb					1	129	7,76	8,00
As	1	75	55,97	54,78	11	825	49,64	48,80
S				0,40				2,00
<hr/>								
Ni <sup>2</sup> As		124	100,00	100,00		1662	100,00	98,90

		Kupfernickel.		BERTHIER.
	At.			Balen.
Ni	6	177	38,82	33,67
Fe				1,48
Sb	1	129	28,29	28,37
As	2	150	32,89	32,67
S				2,86
		456	100,00	100,00

In den von BERTHIER untersuchten Arten ist ein Theil des Arsens durch Antimon vertreten; Er nimmt an, der Schwefel sei als Schwefelantimon beigemengt.

e. *Einfach.* — *Arseniknickel* oder *Weissnickelkies* der Mineralogen. Würfel mit den Flächen des Oktaeders und Dodekaeders; oder feinkörnige Masse. BOOTH (*Sill. amer. J.* 29, 241; auch *Pogg.* 32, 395). Spec. Gew. 6,785 RAMMELSBERG. Härter als Apatit; spröde; zinnweiß. Verhält sich vor dem Löthrohr, wie Kupfernickel, gibt aber beim Erhitzen in einer verschlossenen Glasröhre ein Sublimat von Arsen, während kupferrothes Arsennickel bleibt. BERZELIUS.

		Weissnickelkies.		RAMMELSBERG.	BOOTH.	HOFMANN.
	At.			Biechelsdorf.		Schneeberg.
Ni	1	29,5	29,28	28,95	20,74	28,14
Co					3,37	
Fe				Spur	3,25	
Cu						0,50
Bi						2,19
As	1	75	71,77	70,64	72,64	71,30
S						0,14
NiAs		104,5	100,00	99,59	100,00	102,27

B. *Arsenignsures Nickeloxydul.* — Durch Vermischen des arsenignsauren Kali's mit einem aufgelösten Nickelsalze. — Apfelgrünes Pulver, welches, in einer Glasröhre geglüht, Wasser und arsenige Säure, jedoch nicht alle verliert, und dabei zuerst schwärzlich, dann olivengrün (hellgrün, BERZELIUS) wird; beim Erhitzen des Salzes in einem Platintiegel verflüchtigt sich die Säure schnell, und das Oxydul bleibt rein zurück. — Nicht in Wasser, leicht in Ammoniak löslich. PROUST.

C. *Arsensaures Nickeloxydul; drittel.* — Durch doppelte Affinität erhält man ein apfelgrünes Pulver, oder apfelgrüne Krystallkörner von metallischem Geschmacke. TURPUTI. — Das arsensaure Nickeloxydul verliert in der Hitze, bei abgehaltener Kohle, bloß Wasser, wird anfangs hyacinthfarben und durchsichtig, in der Rothglühhitze hellgelb, und zeigt bei höherer Temperatur keine weitere Veränderung, ausser bei Zutritt einer brennbaren Materie. PROUST. Entwickelt beim Erhitzen mit Schwefel: schweflige Säure und erst gelbes, dann rothes Schwefelarsen, und lässt Schwefelnickel. DÖBEREINER. Tritt an schmelzendes Kalihydrat seine Säure ab. — Unlöslich in Wasser, löslich in Arsensäure und in stärkeren Mineralsäuren. Löst sich leicht in wässrigem Ammoniak; aus dieser Auflösung fällt Kali arsenfreies Nickeloxydul-Kali; nur wenn Eisenoxyd zugegen ist, so enthält der Niederschlag zugleich Arsensäure. BERZELIUS. Löst man es in



einem sauren Kobaltsalze und fügt etwas Kali hinzu, so fällt arsen-saures Kobaltoxydul nieder. WINKELBLECH.

Auch der *Nickelocher* oder die *Nichelblüthe* ist drittel-arsensaures Nickeloxydul. Er entsteht durch Oxydation des Arsennickels und Schwefelarsennickels, welche schneller erfolgt, als die der entsprechenden Kobalterze. Am schnellsten oxydirt sich der Weissnickelkies, welcher unter lufthaltigem Wasser bald schwarz anläuft, und an den herausragenden Theilen nach einigen Monaten apfelgrüne Punkte zeigt; hierauf folgt der Kupfernickel, dann der Nickelglanz. Neben Nickelocher, der nie krystallisch ist, entstehen bei diesem Verwittern bisweilen Krystallnadeln, aus schwefelsaurem Nickeloxydul und schwefelsaurem Kalk bestehend. Der grüne Beschlag, mit welchem sich obige 3 Erze an feuchter Luft bedecken, hält Nickelocher, mit arseniger Säure gemengt. In den Gruben zieht das Wasser letztere aus. KERSTEN (*Pogg.* 60, 367). — Derb, erdig, zerreiblich, apfelgrün und grünweiss. — Liefert beim Glühen in einer Retorte Wasser, bisweilen durch Schwefelsäure lackmusröthend, und gibt in diesem Falle oft zugleich ein Sublimat von arseniger Säure; der Rückstand ist gelb. KERSTEN. Gibt auf der Kohle vor dem Löthrohr starken Arsengeruch, und schmilzt in der innern Flamme zu einem Arsen-haltenden Metallkorn. BERZELIUS. Tritt an Wasser Spuren von Schwefelsäure, oft auch von schwefelsaurem Nickeloxydul, Kobaltoxydul und Kalk ab. KERSTEN. Löst sich leicht in Salz- oder Salpeter-Säure.

	Nickelocher.			STRO-MEYER.	BERZELIUS.	KERSTEN.				
	At.	a	b	a	b	c	d	e	f	g
NiO	3	112,5	37,56	37,35	{ 36,2	36,20	35,00	36,10	Spur	Spur
CoO										
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				1,13	FeO	Spur	2,21	1,10		
AsO <sub>5</sub>	1	115	38,40	36,97	36,8	36,80	38,90	37,21		
H <sub>2</sub> O	6	72	24,04	24,82	24,5	25,91	24,02	23,92		
AsO <sub>3</sub>								0,52		
SO <sub>3</sub>				0,23						
CaO, SO <sub>3</sub>						Spur		Spur		
CoO, SO <sub>3</sub>							Spur			

3NiO, AsO<sub>5</sub> + 8Aq 299,5 100,00 100,00 100,0 99,94 100,13 98,85  
 a. Von Riechelsdorf. — b. Von Allemont. — c. Vom Gottesbeschieks-  
 stehenden Gange bei Schneeberg. Entwickelt beim Glühen schwach-  
 saures Wasser, keine arsenige Säure. — d. Von Adam Haber-Fundgrube  
 bei Schneeberg. Gibt Wasser, eine Spur Schwefelsäure haltend. — e.  
 Vom weissen Hirsch bei Schneeberg. Sublimirt etwas arsenige Säure.

**D. Zweifachschwefeleisen-Einfacharsenisen.** — *Nickelglanz* oder *Nickelarsenglanz*. — Oktaeder, bisweilen mit den Flächen des Pentagondodekaeders, und Cubooktaeder; spaltbar nach den Würfelflächen. Spec. Gew. 6,097 G. ROSZ, 6,238 bis 6,331 BREITHAUPT, 6,757 MOHS, 6,7 bis 6,9 HÖRNK. Härter als Apatit. Zinnweiss ins Bleigraue, von grauschwarzem Pulver. — Verknistert stark beim Erhitzen im Kolben, und gibt beim Glühen ein starkes Sublimat von geschmolzenem gelbbraunen Schwefelarsen, während eine dem Kupfernickel ähnliche Masse bleibt. BERZELIUS. Löst sich in Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel und arseniger Säure.

	Nickelglanz.			BERZELIUS.	DÖBEREINER.	RAMMELSBERG.	HÖRNK.
	At.	a	b	Loos.	Kamsdorf.	Haukeisen.	Schladming.
Ni	2	59	35,54	29,94	27	{ 31,82	38,42
Co+Cu				0,92			
Fe				4,11	11		2,09
As	1	75	45,18	45,37	46	48,02	42,53
S	2	32	19,29	19,84	14	20,16	14,22
Quarz				0,90			1,87
NiAs, NiS <sup>2</sup>	166	100,00	100,58	100	100	100,00	99,12

**E. Dreifach-Schwefelarsennickel.** —  $3\text{NiS}, \text{AsS}^3$ . — Im frischen und im trocknen Zustande schwarzer Niederschlag, von schwarzem Pulver, welcher bei der Destillation leicht das Operment verliert, während gelbes, zusammengesintertes Schwefelnickel bleibt. **BERZELIUS.**

**F. Fünffach-Schwefelarsennickel.** —  $3\text{NiS}, \text{AsS}^5$  und  $2\text{NiS}, \text{AsS}^3$ . — Sowohl das halb- als das drittel-saure Fünffachschwefelarsennatrium erzeugt mit verdünnten Nickelsalzen eine klare, gelbbraune Flüssigkeit, welche allmählig dunkler wird und einen Niederschlag gibt; dieser entsteht bei concentrirter Flüssigkeit sogleich. Er ist erst dunkelbraun, nach dem Sammeln und Trocknen schwarz; ist nicht durch Salzsäure zersetzbar, und löst sich in dem überschüssigen wässrigen Natriumsalze. Fällt man in Salzsäure gelöstes arsensaures Nickeloxydul durch überschüssiges Hydrothionammoniak, so hält der Niederschlag neben Schwefelnickel auch Fünffachschwefelarsennickel. **BERZELIUS.**

### Nickel und Antimon.

**A. Antimon-Nickel.** — *Halb.* — 1 Th. Nickelpulver, mit 2 Antimonpulver erhitzt, liefert, unter Entwicklung eines rothen Feuers, ein schwarzgraues, metallisches Pulver. **GEHLEN.** — Beim Zusammenschmelzen von 2 At. (59 Th.) Nickel mit 1 At. (129 Th.) Antimon erhält man unter Feuerentwicklung eine der unten folgenden natürlichen Verbindung in Härte, Glanz und Farbe, so wie im Verhalten gegen Feuer und Säuren ganz ähnliche, ebenfalls unmagnetische Masse. **STROMEYER** (*Schw.* 69, 252; auch *Pogg.* 31, 184).

*Antimonnickel oder Antimonnickelerz der Mineralogen.* Stumpfe doppelt Gseitige Pyramide, *Fig.* 131; Länge der Hauptaxe zu der der Seitenaxen genau = 1 : 3. Spec. Gew. 7,541 **BRITHAUP** (*Pogg.* 51, 519). Gseitige Tafeln; von unebenem Bruche; härter als Flussspath; auch auf frischem Bruche licht kupferroth ins Violette; von rothbraunem Pulver; nicht magnetisch. Gibt beim Glühen in einer Glasröhre ein geringes Sublimat von Antimon. Gibt auf der Kohle Antimonbeschlag, und lässt sich nur in kleinen Stücken in Fluss bringen. Wird wenig von einfachen Säuren angegriffen; löst sich leicht und, falls kein Bleiglanz beigemengt ist, vollständig in Salpetersalzsäure. **STROMEYER u. HAUSMANN.**

	Antimonnickel.	STROMEYER, von Andreasberg.
9Ni	59	31,38
Fe		30,98
1Sb	129	0,89
		68,16
Ni <sup>2</sup> Sb	188	100,00
		100,00

**B. Antimonsaures Nickeloxydul.** — Grünweiss, nicht in Wasser löslich. **BERZELIUS.**

**C. Zweifachschwefelnickel-Antimonnickel.** — *Nickelspießglanzerz oder Nickelantimonglanz.* — Regelmässige Oktaeder mit Würfel- und Rhombendodekaeder-Flächen; spaltbar nach den Würfel-Flächen. Spec. Gew. 6,45; härter als Flussspath; von feinkörnigem Bruche; bleigrau ins Stahlgraue, von grauschwarzem Pulver. — Gibt vor dem Löthrohr auf Kohle starken Antimonrauch mit schwefeliger Säure und bisweilen mit sehr schwachem Arsengeruch, und schmilzt zu einer

auch nach langem Blasen noch spröden und schmelzbaren Metallkugel; schmelzt man mit der Kugel kohlen-saures Natron, so zieht es sich nicht in die Kohle, sondern bildet eine schwarze Kugel, Schwefelnatrium haltend. BERZELIUS. Löst sich in Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel und von salpetersaurem Antimonoxyd, und in Salpetersalz-säure unter Abscheidung von Schwefel.

Nickelspießglanz Erz.			H. ROSK.	JOHN. SAYN.	KLAPROTH.
			Landskrone.	Altenkirchen.	Frensburg.
3Ni	59	26,82	27,86	23,33	25,25
1Sb	129	58,64	55,76	61,68	47,75
As					11,75
2S	82	14,54	15,98	14,16	15,25
NiSb, NiS <sup>2</sup>					
220	100,00		99,10	99,17	100,00

In dem von KLAPROTH untersuchten Erze ist ein Theil des Antimons durch Arsen vertreten, wodurch ein Uebergang zu dem isomorphen Nickelglanz bewirkt wird.

**D. Fünffach-Schwefelantimonnickel.** —  $3\text{NiS}, \text{SbS}^2$ . — Fällt beim Vermischen eines wässrigen Nickelsalzes mit dem Schlippe'schen Salze bei jedem Verhältnisse nieder. — Schwarz; oxydirt sich an der Luft; wird durch erhitzte Salzsäure zersetzt. RAMMELSBERG (Pogg. 52, 236).

#### Nickel und Tellur.

**A. Tellurigsäures Nickeloxydul.** — Durch doppelte Affinität. Sehr blassgrünweiße Flocken.

**B. Tellursäures Nickeloxydul.** — Eben so. BERZELIUS.

**C. Zweifach-Schwefeltellurnickel.** — Schwarzer Niederschlag. BERZELIUS.

#### Nickel und Wismuth.

**A. Wismuth-Nickel.** — Sprödes, blättriges Gemisch. CRONSTEDT.

**B. Schwefelwismuthnickel.** — *Nickelwismuthglanz.* Oktaeder und Cubooktaeder, nach den Oktaederflächen spaltbar; härter als Apatit; stahlgrau ins Silberweiße, von grauem Pulver. Schmilzt vor dem Löthrohr leicht mit Geruch nach schwefliger Säure, und gibt bei längerem Blasen unter schwachem gelblichen Beschlag der Kohle ein sprödes, stark magnetisches, graues, im Bruche speisgelbes Metallkorn. Gibt mit Borax oder Phosphorsalz in der äußern Flamme ein braunes Glas. Löst sich leicht in concentrirter Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel; entwickelt mit heißer Salzsäure Hydrothionsgas; wird nicht durch Kalilauge zersetzt. v. KOBELL (J. pr. Chem. 6, 332).

*Nickelwismuthglanz* von Sayn-Altenkirchen. KOBELL.

Fe	3,48
Co	0,28
Ni	40,65
Cu	1,69
Pb	1,58
Bi	14,11
S	38,46

100,24

## Nickel und Zink.

**A. Nickel-Zink.** — 1 Th. Nickelpulver vereinigt sich mit 3 Zink in Blättchen, unter Freiwerden rothen Lichts, zu schwärzlichviolettem Pulver und zu spröden Metallkügelchen. GEHLEN. Die Verbindung erfolgt unter feuriger Explosion. V. GERSDORFF (Pogg. 8, 103).

**B. Schwefelsaures Nickeloxydul-Zinkoxyd.** — Zink löst sich in wässrigem schwefelsauren Nickeloxydul mit überschüssiger Säure unter Wasserstoffgasentwicklung auf. Aus der Auflösung schießen blassgrüne Krystalle an, welche den rhombischen des schwefelsauren Nickeloxyduls gleichen, scharf, zusammenziehend und metallisch schmecken, leicht zu einem weissen Pulver verwittern, und sich in 3 bis 4 Th. kaltem Wasser auflösen. TUPPUTI.

## Nickel und Zinn.

**Nickel-Zinn.** — Weisses, hartes, sprödes Gemisch.

## Nickel und Blei.

**A. Blei-Nickel.** — Beide Metalle lassen sich nur schwierig zu einer grauen, wenig glänzenden, blättrigen und brüchigen Legirung vereinigen. CRONSTEDT, TUPPUTI.

**B. Bleioxyd-Nickeloxydul.** — Wie Nickeloxydul-Bittererde.

## Nickel und Eisen.

**A. Nickel-Eisen.** — Die Vereinigung erfolgt leicht.

a. 3 Th. Nickel auf 3 Eisen: Graues, mässig hartes, völlig dehnbares Gemisch, dessen magnetische Kraft sich zu der des Eisens verhält = 35 : 55. LAMPADIUS.

b. 1 Th. Nickel auf 10 Eisen: Grauweiss ins Gelbliche, minder dehnbar und minder leicht rostend, als reines Eisen, von 7,819 spec. Gewicht.

c. 1 Th. Nickel auf 33 Eisen: Etwas weisser, minder leicht rostend, als Eisen, aber so dehnbar wie dieses, von 7,804 spec. Gewicht. FARADAY u. STODART (Gibb. 36, 289).

Auch das *Meteor-eisen* ist der Hauptsache nach eine Legirung von Eisen und Nickel. Es folgen hier einige Analysen.

	a	b	c	d	e	f	g	h
Mg				0,05				0,28
Cr								
Mn	3,24		0,2	0,13				Spur
Fe	66,56	85,61	81,8	88,04	90,02	90,24	89,78	88,23
Co		0,89	1,0	0,46			0,67	0,76
Ni	24,71	12,28	11,9	10,78	9,68	9,76	8,89	
Cu								
Sn				0,07				8,52
C				0,04				
S	4,00		5,1	Spur				Spur
Cl	1,48							
Unlös.				0,48				2,31

99,99 99,78 100,0 100,00 99,70 100,00 99,34 100,00

Gmelin, Chemie B. III.

24

- a. Von Clairborne, Distr. Alabama. JACKSON.  
 b. Vom Cap, von 7,665 spec. Gew. WEHRLE.  
 c. Von Bittburg. STROMEYER. War zuvor in einer Hütte umgeschmolzen; Stücke der unverschmolzenen Masse zeigen nach STRONINGHA 6,14 spec. Gewicht.  
 d. Die Eisenmasse von Pallas, aus Sibirien. BERZELIUS. Unlöslich ist der in verdünnter Salzsäure nicht lösliche Theil, dessen Analyse unten folgt.  
 e. Aus Louisiana. SHEPARD.  
 f. Von Potosi. MORREN.  
 g. Von Hraschina bei Agram, von 7,785 spec. Gew. WEHRLE.  
 h. Metallmasse des verwünschten Burggrafen in Elbogen. BERZELIUS.

	i	k	l	m	n	o	p	q, α	q, β
MgO								2,10	2,0
Cr								0,50	
Fe	89,12	91,23	93,57		93,78	88,36	96,75	87,35	91,5
Co	0,66		0,53		0,21	Spur			
Ni	8,26	8,21	6,62	4,61	3,81	4,90	3,25	2,50	1,3
Cu	Spur								
Sn									
C									
S						6,83		1,85	1,0
Unlöslich.		0,28			2,20		SiO <sub>2</sub>	6,30	3,0
	98,04	99,72	100,72		100,06	99,99	100,00	100,60	99,0

- i. Von Lenarto, von 7,798 spec. Gew. WEHRLE.  
 k. Von Tokavita in Columbien. BOUSSINGAULT.  
 l. Von Atakama. TURNER.  
 m. Vom östl. Ufer des großen Fischflusses. HERSCHL.  
 n. Von Bohumilitz in Böhmen; Unlöslich ist der in verdünnter Salpetersäure nicht lösliche Theil. s. u. BERZELIUS.  
 o. Aus dem Meteorstein aus Macedonien durch den Magnet ausgezogene metallische Theile, neben Nickeleisen Magnetkies haltend. BERZELIUS.  
 p. Von Durango in Mexico. KLAPROTH.  
 q. Von Brahlin in Polen. α bläuliche Varietät, β weisse. LAUGIER. Das Meteoreisen vom Cap, von Agram, Bittburg, Lenarto, Gotha und Elbogen, und das aus Brasilien, Buenos Ayres, Louisiana und Sibirien hält 0,1 bis 0,2 Proc. Kupfer. STROMEYER.

Die in verdünnten Säuren unlöslichen Rückstände:

	a	b	c
Mg	9,66		
Ni	18,33	17,72	15,01
Fe	48,67	68,11	65,99
Cu u. Sn	Spur		
Si			2,04
P	18,47	14,17	14,09
C u. Verlust	4,97		1,42
	100,00	100,00	98,48

- a. Der beim Auflösen des Pallaseisens aus Sibirien in verdünnter Salzsäure bleibende Rückstand. — b. Derselbe vom Eisen von Elbogen. — c. Beim Auflösen des Meteoreisens von Bohumilitz in verdünnter Salpetersäure bleiben 2,20 bis 2,36 Proc. unlöslicher Rückstand; dieser besteht, ungefähr zu gleichen Theilen, aus weissen metallglänzenden Schuppen, deren Analyse unter c angegeben ist, und aus kohlgiger Materie, nach deren Verbrennen etwas basisch-phosphorsaures Eisenoxyd nebst Nickeloxydul, Kieselerde und einer Spur Chromeisenstein bleibt. Diese nicht löslichen Phosphorverbindungen scheinen die Ursache der beim Aetzen einer blanken Fläche von Meteoreisen mit Säuren hervortretenden krystallischen (Wiedmannstädt'schen) Figuren zu sein. BERZELIUS.

**B. u. C. Nickeloxydul-Eisenoxydul und Eisenoxyd-Nickeloxydul.** — Wie Nickeloxydul-Bittererde.

**D. Kohlenstoff-Nickel-Eisen.** — 1 Th. Nickel liefert mit 8 bis 10 Th. Stahl eine damascirte Legirung, bei 10 Th. Stahl von 7,684 spec. Gewicht, welche viel leichter röstet, als reiner Stahl. FARADAY u. STODART.

**E. Schwefel-Nickel-Eisen.** — *Eisennickelkies.* — Krystallmassen, nach dem regulären Oktaeder spaltbar, von 4,6 spec. Gew., von der Härte des Magnetkieses, licht bronzebraun, schwach metallglänzend, nicht magnetisch. — Das gepulverte Erz wurde vor der Analyse durch den Magnet von beigemengtem Magnetkies befreit; außerdem hält es Kupferkies beigemengt, daher das Kupfer. TH. SCHREER (Pogg. 58, 315).

	<i>Eisennickelkies.</i>		SCHREER.
2Fe	56	41,95	40,21
1Ni	29,5	22,10	21,07
Cu			1,78
3S	48	35,95	36,64
2FeS, NiS	133,5	100,00	99,70

**F. Schwefelsaures Nickeloxydul-Eisenoxydul.** — Bildet mit Wasser grüne, rautenförmige Krystalle, die an der Luft zu einem gelben Pulver zerfallen. LINK (Orell Ann. 1796, 1, 31).

#### Nickel- und Kobalt.

**Nickel-Kobalt.** — Beide Metalle schmelzen leicht zusammen.

Fernere Verbindungen des Nickels.

Mit Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin und Palladium.

## FÜNF UND DREISSIGSTES CAPITEL.

## K U P F E R.

PROUST über das Kupfer. *Ann. Chim.* 32, 26; auch *Crell Ann.* 1800, 1, 39. — *J. Phys.* 51, 173; auch *Scher. J.* 8, 290. — *J. Phys.* 59, 69; auch *Scher. J.* 9, 388; auch *Güb.* 25, 164. — *J. Phys.* 59, 293; auch *A. Gehl.* 6, 552. — *J. Phys.* 79, 126.

KARSTEN. System der Metallurgie 5, 231; auch *Schw.* 66, 255.

KANE. Ammoniakhaltende Kupferverbindungen. *Ann. Chim. Phys.* 72, 265.

*Cuivre, Cuprum, Venus.*

**Geschichte.** Seit den ältesten Zeiten bekannt; nach der Insel Cypern benannt. PROUST erforschte am genauesten viele seiner Verbindungen.

**Vorkommen.** Als kohlen-saures, phosphor-saures, schwefel-saures, salz-saures, kiesel-saures, vanad-saures und arsen-saures Kupferoxyd; als Manganhyperoxyd-Kupferoxyd; als Halb- und Einfach-Schwefelkupfer; als Schwefelkupfer, in Verbindung mit andern Schwefelmetallen, im Kupferwismuthertz, Nadelertz, Zinnkies, Tennantit, Fahlerz, Bournonit, Antimonkupferglanz, Graugiltigerz, Weissgiltigerz, Buntkupferertz, Kupferkies, Schwefelsilberkupfer u. s. w.; als Selenkupfer, für sich und in Verbindung mit Selenblei und mit Selen Silber. Zu 0,1 bis 0,3 Proc. in vielem Meteoreisen; in sehr kleiner Menge, nach BRANDELUS (*Pogg.* 49, 150), im Saldschützer Wasser; auch in mancher Dammerde, und von dieser in darauf wachsende Pflanzen übergehend.

**Darstellung.** 1. Aus Kupferoxydul und kohlen-saurem Kupferoxyd durch Schmelzen mit Kohle, und nöthigenfalls mit einem Flussmittel, im Schacht- oder im Flamm-Ofen.

2. Das reine und das mit andern Schwefelmetallen gemischte Schwefelkupfer wird wiederholt geröstet, wodurch Schwefel und Arsen verflüchtigt, und das Eisen oxydirt wird. Bei hierauf folgendem Schmelzen geht das Eisen als kiesel-saures Eisenoxydul in die Schlacke über, unter welcher sich der *Kupferstein* sammelt, welcher sämmtliches Kupfer als Halbschwefelkupfer, neben kleineren Mengen von Schwefelblei, Schwefeleisen und andern Schwefelmetallen zu enthalten pflegt. Durch wiederholtes Rösten des Kupfersteins und nachheriges Schmelzen mit Quarzsand und Kohle erhält man 1. Schlacke, vorzüglich aus einfach-kiesel-saurem Eisenoxydul bestehend, 2. Kupferstein, der durch wiederholtes Rösten und Schmelzen in Schlacke und Schwarzkupfer verwandelt wird, und 3. zu unterst: missfarbiges, wenig ductiles Kupfer, das *Schwarzkupfer*, Kupfer, welchem, je nach dem Erze, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Vanad, Antimon, Arsen, Schwefel u. s. w. beigemischt sind. Dieses wird durch längeres Schmelzen bei

Luftzutritt auf dem *kleinen oder grossen Kupfergarheerde*, wobei sich vorzugsweise die fremdartigen Metalle nebst dem Schwefel oxydiren und theils verflüchtigt werden, theils mit Kupferoxydul gemischt, als *Kupfergarschlacke* abfliessen, gereinigt, *gargemacht*. Hält das Schwarzkupfer Silber oder Gold, so wird es vor dem Garmachen der *Saigerarbeit* unterworfen. s. Silber. Sowohl das auf diese Weise erhaltene *Garkupfer*, als das nach (1) dargestellte, wird im Verhältnisse, als es in runden Gruben von oben nach unten zu erstarrt, in Scheiben abgehoben. *Scheiben- oder Rosetten-Kupfer*. — Das Garkupfer kann, wenn das Garmachen zu kurz dauerte, noch Schwefel und fremdartige Metalle zurückhalten, oder, wenn die Luft zu lange eluierte, mit Kupferoxydul oder Antimonoxyd-Kupferoxydul, *Kupferglimmer*, innig gemengt sein, die es dunkelroth, krystallisch und in der Kälte spröde machen. *Dry-Copper*. Daher wird es nochmals mit Kohle durchgeschmolzen und dadurch in *hammerbares Kupfer* übergeführt. Das Schmelzen erfolgt in Deutschland mit Kohle vor dem Gebläse; wirkt dieses zu lange ein, so erzeugt sich das anfangs durch die Kohle zersetzte Kupferoxydul wieder, und das Kupfer wird damit beladen, *übergar*. In England wird das Kupfer im Flammofen unter einer Decke von Kohlenpulver geschmolzen unter öfterem Einstecken von Birkenstangen (*poling*), welche Aufkochen bewirken; bei zu langem Schmelzen nimmt es hierbei etwas Kohle auf, und wird dadurch blässgelbroth, faserig und noch brüchiger als im oxydulhaltenden Zustande; dieses kohlenhaltige Kupfer ist das *übergare Kupfer* oder *overpoled Copper* der Engländer.

3. Aus Kupfervitriol-haltenden Wässern schlägt man das Kupfer durch hineingebrachtes metallisches Eisen nieder. *Cämentkupfer*. Hierzu dient theils das Grubenwasser aus Bergwerken, in welchen Schwefelkupfer-haltende Erze durch Verwittern schwefelsaures Kupferoxyd liefern; theils die durch Rösten solcher Erze und Ausziehen mit Wasser erhaltene Lauge.

a. Ist schwedisches Scheibenkupfer. — b. Mansfeldisches. v. KOBELL (*J. pr. Chem.* 1, 372). — c. Kupfer aus der Schweiz, durch besondere Weichheit und Geschmeidigkeit ausgezeichnet, wozu vielleicht der Kaliumgehalt beiträgt. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 44, 120). — d. Gediengen Kupfer aus Brasilien, von 8,963 spec. Gew. MARCHAND u. SCHERER (*J. pr. Chem.* 37, 193).

	a	b	c	d
Cu	98,655	98,251		99,56
Fe	0,055	0,131	0,17	0,10
Ni		0,236		
Pb	0,751	1,092		Au 0,08
Ag	0,226	0,135		0,30
K	0,116		0,38	
Ca	0,095	} 0,107 }	0,33	
Mg	0,033			
Al	0,021	0,048		
Si	0,048			
	100,000	100,000		100,04

Schwefel fand KANSTEN nie im hammerbaren Kupfer. — Das japanische Kupfer ist fast rein; das andere kann durch  $\frac{1}{2}$ stündiges Weissglühen mit  $\frac{1}{2}$  Salpeter in einem bedeckten hessischen Tiegel von andern unedlen Metallen befreit werden. LAMPADUS.

**Eigenschaften.** Kommt natürlich und nach dem Schmelzen in Form des regulären Systems vor. Fig. 1, 2, 3, 4, 5, 8 u. 11. HAUY fand auch gediengen Kupfer von der Form 138; auch fand SZENCK in HANNSTÄDT's Sammlung künstliche Krystalle, welche dem 8 u. 8glie-



drigen Systeme anzugehören schienen. Doch haben HAIDUKUN und G. ROSE (*Pogg.* 23, 197; 55, 331) gezeigt, dass diese Gestalten Zwillingkristalle des Pyramidenwürfels *Fig. 9* sind und also auch dem regulären System angehören. — Ist eine verdünnte Kupferlösung längere Zeit mit Holz in Berührung, so setzt sich das Kupfer daraus bisweilen in Würfeln, Oktaedern und langen 4seitigen Säulen (verlängerten Würfeln) ab, mit 4 auf die Kanten gesetzten (Oktaeder-) Flächen zugespitzt. WAGNER (*Schw.* 47, 825). In andern Fällen schlägt Holz das Kupfer in dichten ductilen Platten mit warziger Oberfläche nieder. CLEMENT (*Ann. Chim. Phys.* 27, 440; auch *Schw.* 44, 88); BISCHOF (*Pogg.* 8, 195). — Das zusammenhängende Kupfer ist sehr hart und elastisch, stark klingend; beträchtlich zähe; es lässt sich in sehr feine Blättchen strecken und in sehr feinen Drath ausziehen, und zeigt rothen, glänzenden, hakigen und wenig körnigen Bruch; nach dem Schmieden ist der Bruch sehnig mit lichtrothem Seidenschimmer. Das Kupfer ist um so geschmeidiger und meistens auch um so weicher, und bedarf einer um so geringeren Erhitzung, um die durch das Strecken erhaltene Sprödigkeit zu verlieren, je reiner es ist. Durch andere Metalle verunreinigtes Kupfer zeigt statt des sackigen einen schuppig-körnigen, wenig glänzenden Bruch, und nach dem Schmieden einen schuppigen, schmutzig-rothen, schwach glänzenden. KARSTEN. Wegen des Einflusses der einzelnen Verunreinigungen s. Kupfer und Kohlenstoff; und Kallum; und Arsen; und Antimon; und Wismuth; und Zinn; und Zinn; und Blei; und Eisen. — Spec. Gewicht des natürlich krystallisirten Kupfers 8,94, des galvanoplastisch niedergeschlagenen Kupfers 8,914, des geschmolzenen reinen Kupfers 8,921, des ungeglühten Drathes 8,939 bis 8,949, des geglühten Drathes 8,930, des plattgeschlagenen Drathes 8,951, des durch Walzen erhaltenen, hierauf geschmiedeten Kupferblechs 8,952 u. s. w. MARCHAND u. SCHREIER (*J. pr. Chem.* 27, 198). — Da das Kupfer beim Schmelzen aus der Luft Sauerstoffgas aufnimmt, welches sich beim Erstarren wieder entwickelt, so hält es meistens Blasen im Innern, welche sein spec. Gew. vermindern und sich beim nachherigen Schmieden, Walzen oder Drathziehen verkleinern, womit das spec. Gew. zunimmt. Indem dieser Umstand früher nicht genug beachtet wurde, nahm man an, das Kupfer nehme durch Verarbeitung bedeutend an spec. Gew. zu, s. u. Aber unter Kochsals geschmolzenes Kupfer hat, sofern die geschmolzene Kochsalzschicht die Absorption des Sauerstoffgases aus der Luft hindert, ein spec. Gew. von 8,921, welches unter einem Drucke von 300000 Pfund der hydraulischen Presse bloß auf 8,930 steigt, also beträgt die Zunahme so wenig, dass sie nicht sowohl von einer Annäherung der Kupferatome, als von einer Verminderung etwa noch vorhandener hohler Räume abzuleiten ist. SCHREIER u. MARCHAND. — Frühere Angaben: Geschmolzen 8,788, geschmiedet 8,878 BISSON; geschmolzen 8,85, geschmiedet 8,95 BRAZILIUS; geschmolzen 8,90 HERAPATH; geschmolzen 8,896; nach dem Glühen und Schmelzen mit Kohle 8,926; nach dem Schmelzen an der Luft 8,6345. KARSTEN. — Das Kupfer ist durch seine rothe Farbe ausgezeichnet.

Im feinpulvrigen Zustande ist das Kupfer ein zartes, dunkelrothes, mattes Pulver, welches zusammengepresst beim Glühen zu einer dichten Masse zusammenschweift. — Man erhält das Kupferpulver: 1. Durch Reduction des kohlen-sauren Kupferoxyds in einem Strom von Wasserstoffgas bei sehr schwacher Hitze. OSANN (*Pogg.* 52, 406). — 2. Durch Kochen von concentrirter Kupfervitriollösung, welche keine freie Säure hält, mit destillirtem Zink. Ist

die Flüssigkeit entfärbt, was schnell erfolgt, so wird das Kupferpulver nach Entfernung des Zinks mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, anhaltend mit Wasser gewaschen, zwischen Fließpapier ausgepresst und unter 75° getrocknet, oder in einer warmen Retorte, durch deren Tubulus Wasserstoffgas geleitet wird. R. BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 39, 172). — 3. Man glüht ein Gemenge aus 5 Th. Halbchlorkupfer, 6 trocknem kohlensaurem Natron und mit Salmiak, und wäscht mit Wasser aus. WÖHLER u. LIEBIG (*Pogg.* 21, 582). — Das Kupferpulver lässt sich nach dem Zusammenpressen auf dieselbe Weise zusammenschweißen, wie Platin nach WOLLASTON's Verfahren, nur muss die Oxydbildung durch jedesmaliges Tränken mit Oel vor dem Glühen verhindert werden. FOURNET (*Ann. Chim. Phys.* 75, 435). Auf dieser Schweißbarkeit des Kupfers beruht OSANN's Verfahren, Kupferabdrücke durch Pressung und Glühen darzustellen (*Pogg.* 59, 406).

Das Kupfer schmilzt bei 1207° GUYTON-MORVEAU, bei 1398° DANIELL, leichter als Gold, schwieriger als Silber, und zeigt im geschmolzenen Zustande eine blaugrüne Farbe. Beim Erstarren dehnt es sich aus! Auf seiner spiegelnden Oberfläche entstehen und verschwinden schnell einige matte sternähnliche Flecken, bis sie erstarrt ist. KARSTEN. — Oxydulhaltendes Kupfer schmilzt leichter, als reines Kupfer, aber nicht so dünn, sondern fließt in dickeren, langsamer erstarrenden Strömen. Die matten Flecken auf seiner Oberfläche sind grösser, zeigen nicht die lebhafte Bewegung, und nehmen zu, bis die Oberfläche erstarrt ist. Beträgt das Oxydul viel, so erfolgt beim Erstarren keine Ausdehnung. Auch 0,1 Proc. Kalium, Zink oder Blei reicht hin, um die Ausdehnung beim Erstarren zu hindern. Kohlenstoffhaltiges Kupfer verhält sich beim Schmelzen wie reines, nur ist die Bewegung der schnell entstehenden und verschwindenden Flecken noch lebhafter. KARSTEN.

Im geschmolzenen Zustande absorbiert das Kupfer aus der Luft ein wenig Sauerstoffgas, welches beim Erstarren wieder entweicht, und das Kupfer theils blasig macht, theils, bei raschem Erkalten, die schon gebildete Rinde zersprengt und das *Spritzen* oder *Sprätzen* des Kupfers veranlasst. Diese zuerst von LUCAS angegebene, von CHEVILLOR und SCHWEIGER-SIDEL (*Schw.* 58, 195) bestrittene Thatsache wird durch folgende Beobachtungen bestätigt: Kupfer, an der Luft in Fluss erhalten, bewirkt beim Ausgießen in Wasser heftige Verpuffungen; diese zeigen sich nicht, wenn es zuvor  $\frac{1}{4}$  Stunde unter Kohlenpulver geschmolzen wird; in ersterem Falle ist das Kupfer spröde [durch Kupferoxydul?], in letzterem ductil. LUCAS (*Ann. Chim. Phys.* 12, 402). Es entstehen auch furchterliche Explosionen, wenn man auf die noch nicht erstarrte Oberfläche des Kupfers Wasser gießt. — Wenn das Kupfer nach dem Garmachen spritzt, wobei aus ihm kleine Körner als *Spritzkupfer* 3 Zoll in die Höhe geschleudert werden, GILBERT (*Gilb.* 37, 278), so ist es spröde, während das nicht spritzende ductil ist. SCHWEIGER-SIDEL. — Beim Spritzen des Kupfers hört man deutlich das sich entwickelnden Gases. MARX (*Schw.* 55, 108). — Schmelzt man Kupfer unter einer Decke von Kochsalz, so zeigt es nach dem Erstarren eine glatte Oberfläche und beim Zersägen keine Blasenräume; aber das unter einer Decke von Flussspath, oder Flussspath mit Glas, oder Borax mit Glas, oder kohlensaurem Natron mit Glas geschmolzene Kupfer zeigt beim Zersägen nahe unter der Oberfläche Blasenräume, und auf dieser den Blasen entsprechende warzige Erhöhungen; bei langsamem Erkalten nach dem Schmelzen betragen die Blasenräume weniger, daher dann das spec. Gew. grösser ausfällt, aber noch unter dem wahren spec. Gew. des Kupfers liegt. Das Kochsalz bildet eine gut geschmolzene Decke, welche den Zutritt der Luft völlig abzuhalten scheint; Flussspath oder Flussspath

mit Glas kommt nicht in völligen Fluss, und hält daher die Luft nicht ab; bei Borax mit Glas und bei kohlensaurem Natron mit Glas ist anzunehmen, dass das Kupfer diesen Verbindungen Sauerstoff entzieht [oder wohl, dass diese Flüsse aus der Luft Sauerstoff aufnehmen, und an das Kupfer abzutreten vermögen]. MARCHAND u. SCHREINER (*J. pr. Chem.* 27, 195).

Das Kupfer kommt in heftiger Weissglühhitze, z. B. im Knallgasgebläse, ins Kochen.

#### Verbindungen des Kupfers.

#### Kupfer und Sauerstoff.

1. Das zusammenhängende Kupfer oxydirt sich an trockner Luft und auch an feuchter, wenn sie keine Kohlensäure hält, nicht bei gewöhnlicher Temperatur; bis zum Glühen erhitzt läuft es gelb, dann violett an, und überzieht sich dann mit einer schwarzen Rinde, welche nach aussen aus Oxyd, nach innen aus Oxydul besteht, und beim Erkalten, besonders bei raschem Abkühlen in Wasser, in Schuppen abfällt. *Kupferhammerschlag*. Glüht man Kupferblech 4 bis 7 Stunden lang heftig roth in einer Muffelröhre, so verwandelt es sich fast bloß in Oxydul; erst wenn das Metall im Innern völlig verschwunden ist, entsteht mehr Oxyd. ANTHON (*Repert.* 76, 216). Das feinvertheilte Kupfer verbrennt an der Luft noch weit unter der Glühhitze zu Oxyd. — Bei der Schmelzung des Kupfers an der Luft im Großen bilden sich oft große Krystalle von Oxydul. MITSCHERLICH. Bis zum Kochen weissgeglüht, verbrennt das Kupfer mit hellgrünem Lichte zu Oxyd. *Kupferblumen, Flores Cupri*. — 2. Mit kohlensäurehaltender Luft und Wasser in Berührung, läuft das Kupfer schwarzgrau, dann blaugrün an. *Kupferrost*, auch sogen. *Grünspan*. v. BONDURFF (*Pogg.* 42, 337). Jahrhunderte lang unter der feuchten Erde vergrabenes Kupfer verwandelt sich aussen in kohlensaures Kupferoxyd, *Aerugo nobilis*, und innen in krystallisches Kupferoxydul. Bald zeigt sich aussen grünes kohlensaures Kupferoxyd, darunter Oxydul, darunter noch unverändertes Metall, NÖGGERATH (*Schw.* 43, 129); bald aussen grünes und blaues kohlensaures Kupferoxyd, und das Innere oft ganz in Würfel und Cubooktaeder von Oxydul verwandelt, BECKHARDT (*Ann. Chim. Phys.* 51, 106). — Unter verdünnter Kalilauge, in welcher Eisen blank bleibt, oxydirt sich das Kupfer, besonders schnell da, wo es mit Luft und Lauge zugleich in Berührung ist. PAYEN (*J. Chim. med.* 9, 205). Kupfer, mit concentrirter Kali- oder Natron-Lauge benetzt, wird an der Luft schon in einigen Stunden braunschwarz, mit verdünnter langsamer; noch langsamer, wenn es sich in dieser an der Luft eingetaucht befindet, aber schneller, als unter reinem Wasser; in Wasser, welches  $\frac{1}{100}$  Kali hält, erfolgt die Schwärzung in einigen Tagen; unter sehr verdünntem kohlensauren Kali verändert es sich wenig, unter Kalkwasser, auch wenn es mit der doppelten Wassermenge verdünnt ist, behält es seinen Glanz. A. VONK. (*J. pr. Chem.* 14, 107). — Das Kupfer oxydirt sich leicht unter Salzlösungen; weniger, wenn ihm kohlensaures Kali zugefügt ist; unter, mit kohlensaurem Natron versetzter Kochsalzlösung überzieht es sich in einigen Tagen mit einer braunen Haut von Oxydul, und wird dadurch bronzirt. WETZLAR (*Schw.* 49, 489). — 3. Das Kupfer zersetzt erst in der Weissglühhitze

ein wenig den Wasserdampf, sehr langsam etwas Oxyd bildend. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 69, 364). Es entwickelt beim Kochen mit Salzsäure, A. VOGEL (*Schw.* 39, 301), oder verdünnter Schwefelsäure kein Wasserstoffgas. — 4. Es zersetzt das erhitzte Vitriolöl und die Salpetersäure unter Entwicklung von schwefliger Säure oder Stickoxyd, und Bildung eines Oxydsalzes.

### A. Kupferoxydul. $\text{CuO}$ .

*Roths Kupferoxyd, Protoxyde de Cuivre.* — Findet sich in der Natur als *Rothkupfererz*, welches durch Oxydation des Kupfers auf nassem Wege entstanden zu sein scheint.

*Darstellung.* 1. Man setzt sehr dicke Kupferdräthe unter der Muffel zuerst  $\frac{1}{2}$  Stunde lang der Weisglühhitze aus, dann einige Stunden der dunkeln Rothglühhitze. An den übrig bleibenden Kern von Metall setzt sich das Kupferoxydul in schwarzen Krystallmassen von purpurrothem Pulver. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 30, 505). — 2. Man setzt 1 Th. durch Fällung mittelst Eisens erhaltenes fein vertheiltes metallisches Kupfer mit  $1\frac{1}{4}$  Kupferoxyd in einem verschlossenen Gefäße einer schwachen Glühhitze aus, CHENEVIX; oder schichtet Kupferblech mit wenig Oxyd und glüht, worauf sich das überschüssige Kupfer leicht vom Oxydul trennen lässt, BERZELIUS. — 3. Man erhitzt ein Gemenge von 24 Th. entwässertem Kupfervitriol und 29 Th. Kupferfeile in einer Porcellanretorte oder in einem gut verschlossenen Tiegel, wobei sich schweflige Säure entwickelt, und öffnet das Gefäß erst nach völligem Erkalten. Die gebildete rothbraune körnige Masse gibt ein rothes Pulver, und ist frei von Schwefel und metallischem Kupfer. ULLGREN (*Pogg.* 55, 527). — 4. Man erhitzt 100 Th. krystallisirten Kupfervitriol mit 57 Th. krystallisirtem einfach-kohlensauren Natron, bis das Krystallwasser verjagt ist, mengt den gepulverten Rückstand mit 25 Th. Kupferfeile, stampft das Gemenge fest in einen Tiegel, setzt diesen 20 Minuten lang der Weisglühhitze aus, und wäscht die erkaltete Masse nach dem Pulvern mit Wasser aus. So erhält man ungefähr 50 Th. schön rothes Oxydul. Nimmt man die doppelte Menge von kohlensaurem Natron, so dass es zur Aufnahme aller Schwefelsäure hinreicht, so erhält man ein mit Oxyd gemengtes Oxydul. MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* 54, 216; auch *J. pr. Chem.* 2, 167). — 5. Man schmelzt ein Gemenge von 5 Th. Halbchlorkupfer (durch Abdampfen des salzsauren Kupferoxyds und Schmelzen des Rückstandes im Tiegel dargestellt) und 3 Th. wasserfreiem kohlensauren Natron im bedeckten Tiegel bei gelinder Glühhitze, und wäscht aus. Es bleibt ein schön rothes, nicht krystallisches Pulver. WÖHLER u. LIEBIG (*Pogg.* 31, 581). — 6. Man zersetzt Halb-Chlorkupfer in einer verschlossenen Retorte mit wässrigem kohlensauren Kali, wäscht das niedergeschlagene Kupferoxydulhydrat, bei sorgfältig abgehaltener Luft, in der Retorte mit ausgekochtem Wasser aus, und er-

hitzt es dann in ihr. **PROUST.** — 7. Man erhitzt Kupferoxydhydrat mit Zuckerlösung, welche etwas Kali hält; das Hydrat löst sich nach und nach, und fällt sogleich wieder, durch den Zucker zu gelbem Oxydul [Hydrat?] reducirt, nieder. **HUNTON** (*Phil. Mag. J. 11, 154*). — Oder, bequemer: Man versetzt eine wässrige Lösung von 1 Th. Kupfervitriol und 1 Zucker mit so viel Natron, dass sich das gefällte Kupferoxydhydrat wieder löst, und erwärmt gelinde die blaue Flüssigkeit. Das Oxydul fällt frei von Wasser als luftbeständiges, unter dem Mikroskop krystallisch erscheinendes Pulver nieder. **MIRSCHERLICH** (*J. pr. Chem. 19, 450*). — Oder man gießt kalt gesättigte Kupfervitriollösung in Kalilauge, zertheilt 9 Th. des so erhaltenen, auf Leinwand gewaschenen, noch feuchten, ausgepressten Hydrats durch Umschütteln in einer Lösung von 27 Th. Zucker in 60 Th. Wasser, fügt hierzu eine Lösung von 18 Th. Kalihydrat in 60 Th. Wasser, schüttelt, filtrirt durch Leinwand, und erhitzt die dunkelblaue Flüssigkeit unter beständigem Umrühren auf dem Wasserbade, wobei sie sich unter Absatz schön rothen Oxyduls zersetzt. Dieses wird ausgesüßt, zwischen Papier ausgepresst, und vorsichtig getrocknet. **BÖTTGER** (*Ann. Pharm. 39, 176*).

**Eigenschaften.** Das natürliche und künstliche ist nach *Fig. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 u. a.* Gestalten des regulären Systems krystallisirt; spaltbar nach o. Durch heftiges Glühen des künstlichen Oxyduls in einem eisernen Tiegel erhielt **PHILLIPS** (*Ann. Phil. 17, 150*) abwechselnde Schichten von Kupfer und von Oxydul, welches letztere in Oktaedern und Würfeln krystallisirt war. Härter als Kalkspath. Spec. Gew. des natürlichen 5,300 **P. BOULLAY**, von sehr reinen Krystallen 5,749 bei 4° im Vacuum **ROYER u. DUMAS**, 5,751 **KARSTEN**, 6,093 **HERAPATH**. Demantglänzend ins Halbmetallische; bräunlich cochenillroth. Das Pulver des natürlichen und künstlichen ist um so lebhafter karminroth, je feiner und reiner es ist.

Die **Kupferblüthe**, welche ebenfalls Kupferoxydul ist, und dem Rothkupfererz zugezählt wird, erscheint in karminrothen haarförmigen Krystallen, welche nach **G. Suckow** (*Pogg. 34, 528*), gerade abgestumpfte 6seitige Säulen sind, nach einem Rhomboeder spaltbar, dessen Scheitelkanten = 99° 15'. **KARSTEN** (*Schw. 47, 294*) fand in dem Erz von Rheinbreitenbach etwas Selen, aber nach **Suckow** sind die reineren Krystalle reines Kupferoxydul, und nur die angelaufenen halten höchstens 1 Proc. Selen und Arsen.

	<b>BERZELIUS.</b>			<b>CHENEVIX.</b>	<b>PROUST.</b>
2Cu	64	88,88..	88,88.. bis 89,97	88,5	86,2 bis 85,5
O	8	11,11..	11,11.. » 11,03	11,5	13,8 » 14,5
Cu <sup>2</sup> O	72	100,00	100,00	100,00	100,0
(Cu <sup>2</sup> O = 2. 395,7 + 100 = 891,4. <b>BERZELIUS.</b> )					

**Zersetzungen.** Durch gelindes Glühen mit Kohle oder Wasserstoffgas zu Metall; durch Kalium, etwas über dessen Schmelzpunkte; unter Feuerentwicklung, zu Metall. Durch Behandeln mit wässriger Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder kalter, sehr verdünnter Salpetersäure in sich als ein rothes Pulver ausscheidendes Metall und in sich auflösendes

**Oxyd. PROUST.** Durch Behandeln mit wässrigem Brom in Bromkupfer und Kupferoxyd. **BALARD.** — PROUST's Angabe, dass sich das Oxydul bei zu starkem Erhitzen in ein braunes Gemenge von Oxyd und Metall verwandle, widerspricht den Darstellungsweisen des Oxyduls (1, 3, 4 u. 5).

*Verbindungen.* a. Mit Wasser. — *Kupferoxydulhydrat.* —

1. Man zersetzt Halb-Chlorkupfer, oder dessen Lösung in Salzsäure, durch überschüssiges Kali oder Natron. **PROUST.** — 2. Man erhitzt frischgefälltes Kupferoxydhydrat mit einer wässrigen Lösung von Milchsücker, die etwas kohlensaures Natron hält, zum Sieden, bis es in wenigen Minuten pomeranzengelb gefärbt ist, verdünnt mit Wasser, und wäscht. **BÖTTGER.** — Pomeranzengelbes Pulver. — Das nach (1) dargestellte Hydrat, längere Zeit auf 100° erhitzt, behält sein Wasser und seine Farbe, nur dass diese satter wird; bei 360° verliert es sein Wasser, welches bloß 3 Proc. beträgt, und behält doch noch die Pomeranzenfarbe, welche erst bei anfangendem Weißglühen in Roth übergeht. **MITSCHERLICH** (*J. pr. Chem.* 19, 450). An der Luft geht das Oxydulhydrat in Oxydhydrat über.

b. Mit wenigen Säuren zu *Kupferoxydulsalzen.* —

Da das Kupferoxydul mit den meisten Säuren, wie Phosphor-, Schwefel-, Klee-, Wein-, Citron-, Essig- und sehr verdünnter Salpetersäure in sich lösendes Oxyd und zurückbleibendes Metall zerfällt, und da es durch einige andere Säuren höher oxydirt wird, so kennt man nur wenig Kupferoxydulsalze. — Die Kupferoxydulsalze sind farblos oder roth; sie verwandeln sich, im feuchten Zustande der Luft dargeboten, in Oxydsalze; dessgl. durch Salpetersäure oder unterchlorige Säure. Sie geben mit Hydrothion und Hydrothionammoniak einen schwarzen, im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslichen Niederschlag von Halbschwefelkupfer. Fixe Alkalien scheiden pomeranzengelbes Oxydulhydrat aus. Ammoniak und kohlensaures Ammoniak im Ueberschusse geben ein farbloses, sich an der Luft bläuendes Gemisch. Kohlensaures Kali fällt pomeranzengelbes Hydrat; Iodkalium: bräunlichweißes Halbiiodkupfer; Einfachcyaneisenkalium: einen weissen, sich an der Luft braunroth färbenden, und Aenderthalbcyaneisenkalium einen braunrothen Niederschlag.

c. Mit Ammoniak. — d. Mit Borax und Glasflüssen zu rothen Gemischen.

## B. Kupferoxyd. CuO.

*Schwarzes Kupferoxyd, Deutoxyde de Cuivre.* — Findet sich als *Kupferschwarz.*

*Darstellung.* 1. Durch langes Glühen des Kupfers an der Luft. — 2. Man glüht heftig das schwefelsaure Kupferoxyd oder gelinder das kohlen- oder salpetersaure. — 3. Man setzt nach **FICINUS** ein Gemenge von 1 Th. Kupferfeile und 2 zerflossenem salpetersauren Kupferoxyd der Luft aus, bis Alles in festes, grünes, basisches Salz verwandelt ist, und glüht dieses.

**Eigenschaften.** Um das Kupferoxyd krystallisch zu erhalten, erhitzt man  $\frac{1}{2}$  Gramm desselben mit 2 bis 3 Gramm kalkfreiem Kalihydrat bis zum anfangenden Glühen, wäscht die Masse nach dem Erkalten mit Wasser aus, und trennt durch Schlämmen das flockige Kupferoxyd vom krystallischen. Dieses besteht aus lebhaft metallglänzenden, regelmässigen Tetraedern. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 51, 122). — Gewöhnlich erscheint das Kupferoxyd in braunschwarzen spröden Schuppen und Körnern, oder als braunschwarzes Pulver, dessen Farbe bei stärkerem Erhitzen vorübergehend reiner schwarz erscheint. Spec. Gew. 6,401 HERAPATH, 6,4304 KARSTEN. Schmilzt in äußerst starker Hitze, und gesteht zu einer Masse von krystallischem Bruche.

Cu			PROUST.		BERZELIUS.		GAY-LUSSAC.
	32	80	80	80 bis 80,13	früher	später	
O	8	20	20	20	19,87	79,825 20,175	80,28 19,72
CuO	40	100	100	100	100,00	100,000	100,00

(CuO = 395,7 + 100 = 495,7. BERZELIUS.)

**Zersetzungen.** Durch gelindes Glühen mit Kohle oder Wasserstoffgas zu Metall. Es wird vor dem Löthrohr auf der Kohle sehr leicht reducirt; im gepulverten Zustande auf einem Löffel nicht bis zum Glühen erhitzt, und in eine mit Wasserstoffgas gefüllte Flasche gebracht, wird es unter Erglühen und Wasserbildung zu Metall reducirt. BERZELIUS. Die zur Reduction durch Wasserstoffgas erforderliche niedrigste Temperatur ist die Siedhitze des Leinöls. SCHNÖTTEN. Durch Kalium und Natrium, etwas über dem Schmelzpunkte dieser Metalle, unter lebhafter Feuerentwicklung zu Metall. Mit schmelzendem Cyankalium liefert es Kupfer und cyansaures Kali. LIEBIG. — Mit Kupfer gelinde geglüht, wird es zu Oxydul. — Mit Phosphor gibt es beim Glühen Phosphorkupfer und phosphorsaures Kupferoxyd. — Mit Phosphoroxyd gemengt, verzischt es bei Annäherung einer glühenden Kohle zu phosphorsaurem Kupferoxyd und zu lebhaft glühenden geschmolzenen Kugeln von Phosphorkupfer. LEVERRIER. — Sein Gemenge mit überschüssigem Schwefel zerfällt beim Glühen in Schwefelkupfer, schweflige Säure und eine Spur schwefelsaures Kupferoxyd. [ $2\text{CuO} + 2\text{S} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_2$ .] Ist dagegen das Kupferoxyd überschüssig, so entsteht Kupferoxydul und schwefelsaures Kupferoxyd, und nur eine Spur schweflige Säure, außer wenn man die Hitze bis zur Zersetzung des schwefelsauren Kupferoxyds steigert. [ $7\text{CuO} + \text{S} = \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{Cu}_2\text{O}$ .] MAX JORDAN (*J. pr. Chem.* 28, 222). — Beim Kochen des Kupferoxyds mit wässrigem Einfachchlorsinn fällt Zinn-oxyd nieder, während sich Halbschlorkupfer löst. PROUST, A. VOGEL (*Kunst. Arch.* 23, 88). — Eisenoxydulhydrat verwandelt sich mit Kupferoxydhydrat in Eisenoxydhydrat und, durch Ammoniak ausziehbares, Kupferoxydulhydrat.  $2\text{FeO} + 2\text{CuO} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cu}_2\text{O}$ . LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* 65, 320; auch *J. pr. Chem.* 14, 115). — Bei Gegenwart von Kali oder Natron wird das Kupferoxyd durch arsenige Säure in der Wärme in Kupfer-

oxydul und arsensaures Alkali zersetzt. Man versetzt die Lösung von 100 Th. (4 At.) Kupferoxyd in Schwefelsäure mit 100 Th. (wenig über 1 At.) arseniger Säure und überschüssigem Natron, und digerirt gelinde unter öfterem Schütteln, bis alles Oxyd in Oxydul verwandelt ist; die Flüssigkeit hält arsensaures Natron.  $4\text{CuO} + \text{AsO}_3 = 3\text{Cu}_2\text{O} + \text{AsO}_5$ . Bei Anwendung von Ammoniak wird nur ein Theil des Oxyds als Oxydul gefällt; der andere bleibt mit blauer Farbe im Ammoniak gelöst, und erst bei Zusatz von Kali oder Natron erfolgt Entfärbung. Kohlensaures Kali oder Natron, so wie Aetzkalk, bilden mit Kupferoxyd und arseniger Säure kein Oxydul. BONNET (*Pogg.* 37, 300). — Beim Schmelzen des Einfachschwefeleisens mit Kupferoxyd bildet sich Schwefelkupfer. KARSTEN (*Schr.* 66, 401). — Beim Kochen mit verschiedenen organischen Materien, z. B. mit Terpenthinöl, wird das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt.

*Verbindungen.* a. Mit Wasser. — *Kupferoxydhydrat.* — Man fällt in der Kälte ein gelöstes Kupferoxydsalz durch schwach überschüssige verdünnte Kalilauge, wäscht den blauen Niederschlag schnell mit kaltem Wasser aus, und trocknet ihn bei gewöhnlicher Temperatur. Gewöhnlich schwärzt sich das Hydrat durch Beimengung von trockenem Kupferoxyd schon während des Waschens und Trocknens. Dauerhafter ist es nach PALMSTEDT, wenn es aus, mit Wasser ausgekochtem, kohlensauren Kupferoxyd durch Kalilauge dargestellt wird. — Erscheint nach dem Trocknen in grünlichblauen, zerbrechlichen Stücken, von muschligen Brüche; schmeckt stark metallisch. — Hält sich im trocknen Zustande auch bei  $100^\circ$  unzersetzt, wird aber bei etwas höherer Temperatur zu trockenem schwarzen Oxyd. z. B. auf Papier bei einer Hitze, durch welche dieses nicht verkohlt wird. Auch unter Wasser hält es  $100^\circ$  aus [?]; aber längere Zeit darunter aufbewahrt, geht es, besonders bei Einwirkung des Sonnenlichts, unter bedeutender Volumabnahme in schwarzes Oxyd über. (Auch beim Kochen unter Kalilauge wird es zu schwarzem Oxyd.) Weingeist zersetzt nicht das frische oder getrocknete Hydrat. PROUST (*Ann. Chim. Phys.* 33, 41). Auch manches im Handel vorkommende *Bleu verdâtre* oder *Bremer Grün* ist Kupferoxydhydrat. Man fällt die Kupfervitriollösung durch Kalilauge von  $15^\circ$  B., wäscht den Niederschlag aus, behandelt ihn nochmals mit Kalilauge von 15 bis  $18^\circ$  B., und wäscht ihn wieder aus. Die Aetzlauge muss noch etwas Kohlensäure halten, wie sie gewonnen wird durch Löschen von 50 Th. Kalk in einer wässrigen Lösung von 80 Th. Pottasche, sonst wird die Farbe verdorben. GENTLE.

			PROUST.
CuO	40	81,63	75
HO	9	18,37	24
CO <sub>2</sub>			1
CuO, HO	49	100,00	100

b. Mit Säuren zu *Kupferoxydsalzen.* — Das Kupferoxyd hat eine größere Affinität gegen die Säuren, als das Oxydul; es löst sich in ihnen auch nach dem Glühen mit Leichtigkeit und unter Wärmeentwicklung; noch schneller löst sich das Hydrat und das kohlensaure Oxyd. Dieselben lösen sich auch in Ammoniaksalzen, und entwickeln beim Kochen daraus das Ammoniak. Die wasserfreien Kupferoxydsalze sind meistens



weiss, die wasserhaltenden blau oder grün gefärbt. Sie sind meistens in Wasser auflöslich, schmecken alsdann unangenehm metallisch, und röthen Lackmus. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure, wenn diese flüchtig ist, die Schwefelsäure jedoch erst in starker Hitze. Auf Kohle mit kohlen-saurem Natron in der innern Löthrohrflamme geben sie metallisches Kupfer; gegen Borax und Phosphorsalz verhalten sie sich wie Kupferoxyd; mit Phosphorsalz und Kochsalz am Platin-drath geschmolzen, ertheilen sie der Löthrohrflamme eine blaue Farbe.

Aus den gelösten Kupferoxydsalzen wird das Kupfer metallisch gefällt: 1. Durch Phosphor. So aus schwefelsaurem Kupferoxyd. BOECK (*Diss. de reductione metallorum*. Tubing. 1804), GROTTHUSS. In einem verschlossenen Gefässe ist die Lösung in einigen Tagen völlig entfärbt, und hält kein Kupfer mehr, bloß Schwefel- und Phosphor-Säure, und der Phosphor ist mit einer glänzenden Kupferhaut überzogen; nach mehreren Monaten findet sich zwischen dieser Haut und dem übrigen Phosphor schwarzes Phosphorkupfer. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 8, 109). — Das salpetersaure Kupferoxyd muss, verdünnt angewandt werden, wenn sich Kupfer in größerer Menge reduciren soll; in einer concentrirten Lösung entsteht eine schwarze Rinde auf dem Phosphor, mit wenig metallischem Kupfer; diese verschwinden bei längerem Luftzutritt unter Bildung blauweisser Flocken von phosphorsaurem Oxyd. BOECK. In verschlossenen Gefässen ist die Wirkung beim salpetersauren ganz wie beim schwefelsauren Kupferoxyd; neben sehr glänzendem Kupfer setzt sich viel Phosphorkupfer ab, welches den übrigen Phosphor durch und durch schwärzt; bei längerem Stehen wird das Kupfer, indem die in der entfärbten Flüssigkeit freigewordene Salpetersäure unter einiger Stiooxydentwicklung einwirkt, matter. A. VOGEL. — Die verdünnte Lösung des essigsauren Kupferoxyds wird in verschlossenen Gefässen blässer, setzt grünweisse Flocken von phosphorsaurem Kupferoxyd ab, und ertheilt dem Phosphor erst einen schwarzen, hierauf einen kupferrothen Ueberzug. A. VOGEL. — Unter salzsaurem Kupferoxyd erhält der Phosphor, unter Fällung von viel weissem und rothweissem Halbchlorkupfer, einen schwarzen Ueberzug. BOECK. In einer verdünnten Lösung des salzsauren Kupferoxyds bedeckt sich der Phosphor mit Kupfer; aber in einer concentrirten wird er, nach vorangegangener reichlicher Fällung von weissem Halbchlorkupfer, durch Phosphorkupfer durch und durch geschwärzt. Die Lösung wird hierbei anfangs dunkel, dann blassgelb, und hält Halbchlorkupfer in Salzsäure gelöst; beim Einkochen setzt sie unter Salzsäureverlust dieses ab; bei weiterem Einkochen gibt sie unter Phosphorwasserstoffgasentwicklung einen schwarzen Niederschlag von Phosphorkupfer. A. VOGEL. Hiernach scheint sie phosphorige Säure zu enthalten. — 2. Durch unterphosphorige Säure. — Kupfervitriollösung setzt, mit dieser Säure gelinde erwärmt, unter Wasserstoffgasentwicklung Kupfer ab. WURZ. — 3. Durch Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel und Wismuth. — Auf salpetersaures Kupfer wirkt Zink am schnellsten, hierauf folgt Blei, dann Zinn, dann Kadmium. FISCHER (*Pogg.* 8, 493). — Zink fällt aus den Kupfersalzen, auch wenn sie viel freie Säure halten, anfangs schwarzes zinkhaltendes Kupfer, hierauf erst reines, kupferrothes, weil der Niederschlag bei seiner Vergrößerung vom Zink abfällt, und für sich eine galvanische Kette bildet, aus welcher sich das Zink auflöst. WETZLAR (*Sche.* 50, 98). — Aus salzsaurem Kupferoxyd fällt das Zink neben Kupfer auch Halbchlorkupfer. FISCHER. — Auch in Weingeist gelöstes salpetersaures Kupferoxyd wird durch Zink reducirt. FISCHER (*Gibb.* 72, 289). — Bei 90° schlägt das Zink aus der

Lösung von 1 Th. Kupfervitriol in 3 Th. Wasser unter reichlicher Wasserstoffgasentwicklung neben dem Kupfer zugleich Kupferoxyd nieder. LEYKAUF (*J. pr. Chem.* 19, 124). — Das Kadmium fällt aus der salpetersauren Lösung schwarzes, kadmiumhaltendes Kupfer, und aus der salzsauren neben Kupfer auch Halbchlorkupfer. FISCHER. — Zinn fällt das schwefel-, salz- und salpeter-saure Kupferoxyd, nicht das neutrale essigsäure. Schließt man Kupfervitriollösung, welche keine freie Säure hält, mit Stanniol in eine Flasche ein, so geht sie nach einiger Zeit in eine farblose Lösung von schwefelsaurem Zinnoxidul über, welche durch kleinere Mengen von Kali nicht bleibend getrübt wird, also freie Säure zu enthalten scheint, und auf dem Zinn findet sich ein theils schwarzer, theils messinggelber Niederschlag von Kupferzinn, und einige glänzende Blättchen desselben setzen sich an die Wänden ab. WETZLAR (*Schw.* 50, 99). Bei der Fällung des salpetersauren Kupferoxyds fällt mit dem Kupfer zugleich Zinnoxid nieder. FISCHER. — Blei fällt das salz- oder salpeter-saure, nicht (schwach, FISCHER) das schwefelsaure Kupferoxyd. WETZLAR. Das durch Blei reducirte Kupfer ist metallglänzend. FISCHER. — Eisen wirkt auf möglichst neutrales wässriges salpetersaures Kupferoxyd nicht ein, außer, sehr langsam, bei längerem Stehen an der Luft; angesäuerte Kupfersalze fällt es rasch. FISCHER (*Pogg.* 8, 492). Hält das salpetersaure Kupferoxyd die geringste Menge von salpetersaurem Silberoxyd beigemischt, so wird das Eisen dadurch passiv (I, 326—329) und fällt nicht die geringste Menge Kupfer. WETZLAR, FISCHER (*Pogg.* 10, 60f). Aus Kupfervitriollösung fällt Eisen das Kupfer rasch, erst als einen kupferrothen Ueberzug, dann als ein dunkelbraunes pulvriges Gemeng von Kupfer und basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd. FISCHER. Das aus neutraler Kupfervitriollösung gefällte Kupfer ist durch Eisengehalt schwarz, und wird erst unter verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffgasentwicklung roth. Auch wenn die Kupfervitriollösung freie Säure hält, kann sich dem gefällten Kupfer Eisen beimischen. WETZLAR. Aus salzsaurem Kupferoxyd fällt Eisen außer Kupfer auch Halbchlorkupfer. FISCHER. Auch aus der weingeistigen Lösung des Einfachchlorkupfers reducirt Eisen das Kupfer. WETZLAR. Eine Kupfervitriollösung, welche in 25000 Th. 1 Th. Kupfer hält, röthet nach 2 Stunden noch das Eisen; bei 50000 und 100000 Th. Flüssigkeit auf 1 Kupfer zeigt sich fast nichts. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 8, 580). Die Gränze der Röthung des Eisens zeigt sich bei 1 Th. Kupfer auf 156000 Th. Lösung, wenn dieser 1 Tropfen Salpetersäure zugefügt ist. HARTING (*J. pr. Chem.* 22, 51). Das Eisen fällt nicht die Lösung des salpetersauren Kupferoxyds in Weingeist, selbst nicht bei Zusatz von Salpetersäure; und auch nicht die wässrige Lösung von weinsaurem Kupferoxyd-Kali. WETZLAR. — Nickel wirkt gar nicht fällend auf ein gebildetes Kupfersalz, aber beim Auflösen einer Legirung von Kupfer und Nickel in einer unzureichenden Menge von Salpetersäure zeigt sich das angelöst Gebliebene mit Kupfer bedeckt. FISCHER (*Pogg.* 21, 495). — Wismuth fällt das salpetersaure Kupferoxyd erst in der Siedhitze, und sehr unvollständig; aus salzsaurem Kupferoxyd schlägt es Halbchlorkupfer mit Wismuthoxyd-Chlorwismuth nieder. FISCHER. — Messing, Silberzinn, Silberzinn und Silberblei reduciren nicht die Kupfersalze. FISCHER (*Pogg.* 12, 504). — 4. Durch organische Verbindungen. — Zucker fällt aus Kupfervitriollösung beim Kochen metallisches Kupfer. A. VOGEL. — Holz bei längerer Behandlung. CLERMONT, BISCHOF (III, 874). — Die wässrige Lösung des Kupferoxyds in Weinstein, stark mit Wasser verdünnt, setzt bei mäßigem Erwärmen Kupfer als zartes rothes Pulver ab; aus einer Kupferlösung, einige Tage in einem glasirten Topfe aufbewahrt, der zum Kochen von Speisen gedient hatte, setzte sich ein Netz von Kupfer ab, den Rissen in der Glasur des Topfes entsprechend. TAILLEFER (*Ann. Chim. Phys.* 31, 100).

Schweflige Säure wirkt auch in der Wärme nicht redu-

cirend auf die Lösungen des Kupferoxyds in stärkeren Säuren; aber schwefligsaure Alkalien färben sie grün durch Bildung von schwefligsaurem Kupferoxyd, welches sich dann, langsam in der Kälte, sogleich beim Kochen in schwefelsaures Kupferoxyd und niederfallendes schwefligsaures Kupferoxydul zersetzt. Bei Ueberschuss der schwefligsauren Alkalien wird so fast alles Kupfer gefällt. BERTHIER (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 80). — Schwefligsaures Ammoniak gibt mit Kupferoxydsalzen einen voluminösen hellbraunen Niederschlag. H. ROSE. Kupfervitriollösung, mit schwefliger Säure erwärmt, so wie die Lösung des arsen- oder phosphor-sauren Kupferoxyds in schwefliger Säure, gibt mit wenig Kali einen gelben Niederschlag [von schwefligsaurem Kupferoxydalkali?]. A. VOGL. (*J. pr. Chem.* 30, 39). Ist das Kupferoxyd mit schwächeren Säuren, wie mit arseniger, Essig- oder Ameisen-Säure, verbunden, so scheidet sich beim Erwärmen [schwefligsaures] Oxydul ab. A. VOGL. — Wässriges Einfachchlorzinn fällt aus den Kupfersalzen ein weißes Krystallpulver von Halbchlorkupfer. — Auch der Zucker reducirt das Oxyd mancher Kupfersalze zu Oxydul. Beim Kochen von Zucker mit wässrigem essigsauren Kupferoxyd fällt Kupferoxydul nieder, und beim Kochen mit salzsaurem Halbchlorkupfer. A. VOGL.

Phosphorwasserstoffgas, durch die Kupfervitriollösung geleitet, schlägt langsam Drittelphosphorkupfer nieder. — Hydrothion und Hydrothionalkalien fallen aus den Kupferoxydsalzen braunschwarzes Einfachschwefelkupfer, im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslich. Bei grosser Verdünnung zeigt sich eine bräunliche Färbung, und zwar noch bis zu einer Verdünnung, bei welcher 100000 Th. Flüssigkeit 1 Th. Kupferoxyd halten, PRAFF; selbst bis zu 200000 Th. Flüssigkeit auf 1 metallisches Kupfer, LASSAIGNE. Die Lösung von 1 Th. krystallisirtem essigsauren Kupferoxyd in 10000 Th. Wasser und 2500 Th. Salzsäure wird durch Hydrothion noch deutlich getrübt; die in 16000 Th. Wasser und 7500 Salzsäure schwach, die in 40000 Th. Wasser und 20000 Th. Salzsäure nicht mehr. REINSCH (*J. pr. Chem.* 13, 183). Mit einer Kupferlösung getränktes Papier, völlig getrocknet, schwärzt sich nicht in trockenem Hydrothiongas, und absoluter Weingeist, welcher 6 Maass Hydrothiongas absorbiert hat, wirkt nicht auf trockne Kupfersalze. PARNELL (*J. pr. Chem.* 36, 190). — Aus schwefelsaurem Kupferoxyd schlagen gewässertes Schwefelmangan, Schwefelkobalt oder Schwefelnickel das Kupfer als Schwefelkupfer nieder. ANTHON. — Eine Kupferlösung, mit unterschwefligsaurem Alkali gekocht, setzt schwarzes Schwefelkupfer ab, unter Bildung von Schwefelsäure. H. ROSE (*Pogg.* 33, 241). Wohl so:  $\text{CuO}, \text{SO}_3 + \text{KO}, \text{S}^2\text{O}_3 = \text{CuS} + \text{KO}, \text{SO}_3$ . — Eine Kupfervitriollösung entfärbt sich sogleich mit unterschwefligsaurem Natron, und setzt dann beim Zufügen von Salzsäure bald alles Kupfer als rothbraunes Schwefelkupfer ab, welches vielleicht  $\text{CuS}^2$  ist; dasselbe wird bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit schwarz, und zeigt keine Neigung, sich an der Luft zu oxydiren. HIMLY (*Ann. Pharm.* 43, 151). — Iodkalium fällt aus Kupferoxydsalzen weißes Halbiokupfer unter brauner Färbung der Flüssigkeit durch freigewordenes Iod; der Niederschlag löst sich in einem Ueberschuss von Iodkalium.

Kali und Natron, in unzureichender Menge zugefügt, fallen anfangs blaues Kupferoxydhydrat, welches aber beim

Schütteln unter Aufnahme des unzersetzt gebliebenen Salzes in ein grünes basisches Salz übergeht. Bei überschüssigem Alkali fällt Oxydhydrat in voluminösen blauen Flocken nieder, welche beim Kochen des Gemisches zu einem schwarzen Pulver von trockenem Oxyd zusammenfallen. — Bei allmählichem Zusatz von Ammoniak unter fleißigem Schütteln erhält man zuerst ebenfalls grünes basisches Salz, dann blaues Hydrat; dieses löst sich aber in überschüssigem Ammoniak mit dunkel lasurblauer Farbe. Eine bis zur Farblosigkeit verdünnte Kupferlösung färbt sich mit Ammoniak noch deutlich blau. Die blaue Färbung zeigt sich noch, wenn 1 Th. Kupferoxyd in 2000 Th. Säure und Wasser gelöst ist, PRAFF; noch bei 1 Th. Kupfer auf 11750 Flüssigkeit, HANTING; noch bei 1 Th. Kupfer auf 100000 Th. Flüssigkeit, SARZEAU (*J. Pharm.* 16, 516), LASSAIGNE. Das Abweichende dieser Angaben erklärt sich wohl aus der Menge der angewandten Flüssigkeit; je größer die Masse, desto eher erkennt man noch die bläuliche Färbung. — Ist dem Kupferoxydsalze ein Eisenoxydsalz zu gleichen Atomen beigemischt, so fällt Kali ein Gemenge von Kupferoxydulhydrat und Eisenoxydulhydrat; bei der Fällung mit überschüssigem Ammoniak erhält man einen Niederschlag von Eisenoxydhydrat und eine farblose Lösung von Kupferoxydul-Ammoniak; bei weniger Ammoniak entsteht ein purpurrothes Gemenge von Eisenoxydhydrat und Kupferoxydul. LEVOL (*Ann. Chim. Phys.* 65, 320). — Kohlensaures Kali oder Natron fällt unter Freiwerden von Kohlensäure grünblaues kohlensaures Kupferoxyd, im Ueberschusse der kohlensauren Alkalien in geringer Menge mit bläulicher Farbe löslich. Beim Kochen des Gemisches geht der Niederschlag um so vollständiger in schwarzes Kupferoxyd über, je mehr das kohlensaure Alkali vorwaltet; bei Ueberschuss des Kupfersalzes bleibt er grün und ist ein kohlensäurefreies basisches Salz. — Kohlensaures Ammoniak erzeugt denselben Niederschlag, löst ihn aber, im Ueberschuss zugefügt, reichlich mit lasurblauer Farbe. — Kohlensaurer Baryt, Strontian und Kalk, so wie kohlensaure Bittererde, fallen die Kupferoxydsalze nicht in der Kälte, aber völlig über 60°. DEMARÇAY (*Ann. Pharm.* 11, 240). — Phosphorsaures Natron fällt grünweißes phosphorsaures Kupferoxyd, und chromsaures Kali fällt rothbraunes chromsaures Kupferoxyd.

Kleesäure fällt aus den Kupferoxydsalzen pulvriges blau-grünweißes kleesaures Kupferoxyd; und überschüssiges einfach-kleesaures Kali blaues kleesaures Kupferoxydkali. Auch verdünnte Lösungen, überschüssige Säure haltend, werden durch Kleesäure gefällt. WACKENRODER. — Cyankalium fällt gelbgrünes Einfachcyankupfer, sich beim Erhitzen der Flüssigkeit erst gelb, dann weiß färbend, und sich im Ueberschuss des Cyankaliums lösend. — Einfach-Cyaneisenkalium gibt mit concentrirteren Lösungen ein dunkelbraunrothes Magma, mit verdünnteren einen dunkel purpurnen Niederschlag, mit sehr verdünnten eine röthliche Färbung. Die röthliche Färbung ist noch erkennbar bei 1 Th. Kupferoxyd auf 78000 Th. Flüssigkeit, HANTING; auf 200000 Th. Flüssigkeit, PRAFF; bei 1 Th. Kupfer auf 400000 Th. Flüssigkeit, LASSAIGNE; bei 1 Th. Kupfer auf 1000000 Th. Flüssig-

kelt, SARZEAU. — Anderthalb-Cyaneisenkalium gibt mit Kupfersalzen einen dicken braungelben Niederschlag, so wenig, wie der vorige, in Salzsäure löslich. — Xanthonsaures Kali fällt die Kupfersalze in gelben Flocken. — Galläpfelinctur fällt nicht die Lösungen des Kupferoxyds in stärkeren Mineralsäuren, außer bei Zusatz von essigsäurem Kali; hieraus, so wie aus reinem essigsäurem Kupferoxyd, schlägt sie ein rothbraunes Magma nieder. — Concentrirte Kupferlösungen färben die Guajaktinctur sogleich erst blau, dann grün, verdünnte erst bei Zusatz von etwas Blausäure. Die Guajaktinctur wird durch Ausziehen von 1 Th. Guajakholz mit 4 Weingeist bereitet; die Reaction tritt noch ein bei 1 Th. Kupfersalz auf 450000 Th. Wasser. PAGENSTECHER (N. Tr. 3, 1, 404).

In Wasser nicht lösliche Kupferoxydsalze lösen sich in Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure, oder theilen diesen wenigstens Kupferoxyd mit.

c. Mit Alkalien. — d. In Oelen, Zucker u. s. w. löslich.

### C. Kupferhydroxyd?

1. Man schüttelt Kupferoxydhydrat mit sehr überschüssigem, sehr verdünnten Wasserstoffhydroxyd bei 0°. — 2. Man mischt salpetersaures Kupferoxyd mit überschüssigem wässrigen Wasserstoffhydroxyd, und schlägt das Kupfer durch eine nicht zu große Menge von Kali bei 0° nieder. — Das Oxyd wird mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fließpapier ausgepresst und im luftleeren Raume getrocknet. — Gelbbraunes (bei Verunreinigung mit Oxydhydrat olivengrünes) Pulver, geschmacklos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Enthält beinahe 2mal soviel Sauerstoff, als das Oxyd. Entwickelt noch unter 100° Sauerstoffgas und wird zu Oxyd; zersetzt sich im feuchten Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur in 19 Stunden. Concentrirtes Kali beschleunigt sehr diese Zersetzung. Nicht in Wasser löslich. Bildet mit Säuren gewöhnliche Kupferoxydsalze und Wasserstoffhydroxyd. THÉNARD. Müchte nicht sowohl ein höheres Oxyd des Kupfers sein, wie THÉNARD will, sondern vielmehr eine Verbindung des Kupferoxyds mit Wasserstoffhydroxyd.

### Kupfer und Wasserstoff.

**Wasserstoff-Kupfer?** — Eine Lösung von wässrigem Kupfervitriol und unterphosphoriger Säure, höchstens bis zu 70° erwärmt, gibt einen gelben, sich bald rothbraun färbenden Niederschlag, 98,78 Th. Kupfer auf 1,33 Wasserstoff haltend ( $= \text{Cu}^2\text{H}$ ), beim Erhitzen den Wasserstoff entwickelnd, sich in Chlorgas entflammend, und mit Salzsäure unter Entwicklung der doppelten Wasserstoffgasmenge in Halbchlorkupfer verwandelnd. WUNTZ (Compt. rend. 18, 702).

### Kupfer und Kohlenstoff.

**A. Kohlenstoff-Kupfer.** — Entsteht oft bei dem Hammergarmachen des Kupfers, wenn es nach der englischen Methode längere Zeit unter einer Schicht Kohlenpulver geschmolzen wird. VIVIAN (Ann. Phil. 21, 121). *Uebergeres Kupfer* oder *overpoled Copper* der Engländer. — Wird erhalten durch mehrstündiges Glühen mit Kienruß geschichteten Kupferblechs, worauf die Hitze bis zum Schmelzen gesteigert wird. Hierbei nimmt das Kupfer höchstens 0,2 Proc. Kohlenstoff auf. KARSTEN (Schw. 66, 395). — Das Kohlenstoff-haltende Kupfer ist blassgelbroth, stark metallglänzend, zeigt auf der nach dem

Schmelzen erstarrten Oberfläche ein gestricktes Gefüge, zeigt nach dem Schmelzen einen stark glänzenden, gelbrothen, grobfaserigen und hakigen, und nach dem Schmieden einen gelbrothen, sehnigen Bruch. Es ist in der Kälte ductil, aber bei schwachem Rothglühen zerfährt es unter dem Hammer, und schon bei 0,05 Proc. Kohlenstoffgehalt ist es in der Glühhitze schieferig. Beim Schmelzen an der Luft, besonders bei wiederholtem Umrühren, verliert das Kupfer leicht seinen Kohlenstoff. KARSTEN.

Der pomeranzengelbe Niederschlag, welchen kohlensaures Natron mit der Lösung des Halbchlorkupfers in Salzsäure erzeugt, und welcher beim Auswaschen mit kaltem Wasser ziegelroth wird, ist bloßes Kupferoxydulhydrat, frei von Kohlensäure. GM.

**B. Kohlensaures Kupferoxyd.** — *a. Halb.* — Das wasserfreie Salz kommt nach THOMSON (*Outlines of Mineral.* 1, 601) als *Mysurin* vor, welcher 60,75 Kupferoxyd, 16,70 Kohlensäure, 19,50 Eisenoxyd und 2,10 Kiesel-erde enthält. Künstlich scheint jedoch diese Verbindung nicht erhalten werden zu können. Zwar soll nach COLIN u. TAILLEFERT (*Ann. Chim. Phys.* 12, 62) die gewässerte Verbindung beim behutsamen Erhitzen für sich oder beim Kochen unter Wasser in die trockne Verbindung übergehen, welche ein braunes Pulver darstelle. Aber nach GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 37, 335) entwickelt sich bei mehrstündigem Kochen mit Wasser alle Kohlensäure, so dass das zurückbleibende schwarze Pulver reines Oxyd ist; nach kürzerem Kochen erscheint es zwar auch schwarz, hält aber noch etwas Kohlensäure.

*Gewässert.* — Findet sich als *Malachit*. — Entsteht beim Aussetzen des Kupfers an Wasser und Luft als *Kupferroß* oder sogen. *Grünspan*; beim Aussetzen des feuchten Kupferoxydhydrats an die Luft, und schneller, wenn man durch das in Wasser vertheilte Hydrat kohlensaures Gas leitet, wobei das Volum abnimmt. Beim kalten Fällen eines Kupferoxydsalzes durch kohlensaures Kali oder Natron entsteht anfangs unter Kohlensäureentwicklung ein grünblauer Niederschlag, welcher aber allmählig beim Auswaschen, oder sogleich beim Erwärmen entweder durch Kohlensäureverlust, oder nach COLIN u. TAILLEFERT bloß durch Wasserverlust, in das grüne halbsaure Salz übergeht. — So erhält man ein spangrünes Pulver. Durch Waschen mit heißem Wasser wird das Salz lebhafter grün. *Mineralgrün.* Das Salz lässt bei starkem Erhitzen für sich, oder bei kurzem Kochen mit Kalilauge oder längerem mit Wasser, schwarzes Oxyd; es löst sich nicht in Wasser, aber, mit blauer Farbe, in Ammoniaksalzen.

Der *Malachit* zeigt Krystalle des 2 u. 1gliedrigen Systems. Fig. 81 u. 84;  $u^1 : u = 103^\circ 42'$ ;  $i : m = 118^\circ 11'$ ; spaltbar nach l und t. Blätterig, faserig, dicht oder erdig. Spec. Gew. 3,7 bis 4,0. Härter als Kalkspath. Smaragdgrün bis grasgrün; durchscheinend bis undurchsichtig.

	BERZELIUS.		PROUST.		KLAPROTH.	VAUQUELIN.	PHILIPPS.
	künstl.		künstl.		Ural.	Chessey.	
2 CuO	80	72,07	71,70	68,5	70,5	70,10	72,2
CO <sub>2</sub>	22	19,62	19,73	23,0	18,0	21,25	18,5
HO	9	8,11	8,57	5,5	11,5	8,75	9,3
2 CuO, CO <sub>2</sub> + Aq	111	100,00	100,00	100,0	100,0	100,10	100,0

**b. Zweidrittel.** — Findet sich gewässert als *Kupferlasur*; nach dem Pulvern *Mineralblau* oder *Bergblau*. — Xsystem der Kupferlasur 2 u. 1gliedrig. Fig. 81, nebst  $\alpha$ -,  $t$ -,  $m$ - und vielen andern Flächen.  $u^1 : u = 98^\circ 50'$ ;  $i : m = 92^\circ 15'$ ; spaltbar nach  $\alpha$ ,  $u$  und  $m$ . Spec. Gew. 3,831. Härter als Kalkspath. Lasurblau, durchscheinend, von smalteblauem Pulver. — Nach einem geheim gehaltenen Verfahren wird dieselbe Verbindung nach PHILLIPS (*Ann. Chim. Phys.* 7, 44) als *Bleu verditre* künstlich erhalten.

	KLAP- VAUQUE-		ROTH.		PHILLIPS.	
			Ural.	Chessy.	Chessy.	Bleu verditre.
3 CuO	120	69,37	70	68,5	69,08	67,6
2 CO <sub>2</sub>	44	25,43	24	25,0	25,46	24,1
H <sub>2</sub> O	9	5,20	6	6,5	5,46	5,9
Unreinigkeiten						2,4

3CuO, 2CO<sub>2</sub> + Aq 173 100,00 100 100,0 100,00 100,0

Der Malachit lässt sich auch als CuO, CO<sub>2</sub> + CuO, H<sub>2</sub>O betrachten, und die Kupferlasur als 2(CuO, CO<sub>2</sub>) + CuO, H<sub>2</sub>O.

**c. Satures.** — Das halb-kohlensaure Kupferoxyd löst sich beim Schütteln ein wenig in wässriger Kohlensäure. 30720 Th. der Flüssigkeit halten 1 Th. Kupferoxyd; Eisen und Einfachcyaneisenkalium geben die gewöhnliche Reaction. FR. JAHN (*Ann. Pharm.* 28, 111).

#### Kupfer und Boron.

**Boraxsaures Kupferoxyd.** — Borax fällt aus aufgelöstem schwefelsauren Kupferoxyd ein blassgrünes, in Wasser wenig lösliches Pulver, welches zu einem grünen, undurchsichtigen Glase schmelzbar und in überschüssiger Boraxsäure löslich ist. Bei überschüssigem Borax erhält man eine nach dem Trocknen dunkelgrüne harte Masse von muschligem glänzenden Bruche, worin 59,27 Proc. Oxyd und 40,73 Säure; bei überschüssigem Kupfervitriol ein nach dem Trocknen lockeres grünblaues Pulver, worin 70,4 Oxyd und 29,6 Säure. TUNNERMANN (*Kunst. Arch.* 20, 18).

#### Kupfer und Phosphor.

**A. Phosphor-Kupfer.** — **a. Sechstel.** — 1. Man leitet über erhitztes Halbschlorkupfer oder Halbschwefelkupfer Phosphorwasserstoffgas.  $3\text{Cu}_2\text{Cl} + \text{PH}_3 = \text{Cu}_6\text{P} + 3\text{HCl}$ . — 2. Man entzieht dem Drittelphosphorkupfer in der stärksten Hitze, welche das Glasrohr aushalten kann, die Hälfte des Phosphors durch darübergelitetes Wasserstoffgas. — Schwarzes Pulver, oder nach stärkerem Glühen zusammengesinterte hellgraue, metallglänzende Masse. Gibt auf der Kohle vor dem Löthrohr ein Phosphorflämmchen. Löst sich leicht und vollständig in Salpetersäure oder Salpetersalzsäure unter Bildung von Phosphorsäure. Löst sich nicht in Salzsäure. H. ROSE (*Pogg.* 6, 209; 24, 328).

H. ROSE.				
6 Cu	192	85,94	84,42 bis	86,61
P	31,4	14,06	15,58	13,89
Cu <sub>6</sub> P	223,4	100,00	100,00	100,00

**b. Drittel.** — 1. Man leitet Phosphorwasserstoffgas über

**erhitztes Einfachchlorkupfer.** H. ROSE (*Pogg.* 24, 328). — 2. Man leitet Phosphorwasserstoffgas durch Kupfervitriollösung.  $3\text{CuO} + \text{PH}_3 = \text{Cu}_3\text{P} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Es kann leicht oder schwer entzündliches Phosphorwasserstoffgas sein; die Fällung fängt erst nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Durchleiten mit schwarzer Trübung an, die dann bald zunimmt; immer entsteht dabei etwas Phosphorsäure. Der schwarze flockige Niederschlag, im Vacuum über Vitriolöl gelinde erwärmt, wird, indem er bloß etwas Feuchtigkeit verliert, kupferroth. H. ROSE (*Pogg.* 14, 188; 24, 321). Die schwarzen Flocken, bei abgehaltener Luft mit kochendem Wasser gewaschen, bleiben meistens unverändert; aber bei Luftzutritt scheidet sich unter Oxydation des Phosphors metallisches Kupfer [oder rothes Phosphorkupfer?] aus. BUFF (*Pogg.* 22, 353).

Nach (1) schwarzes Pulver, welches, bei abgehaltener Luft stärker geglüht, in eine grauschwarze metallglänzende Masse übergeht, sich aber bei keiner Temperatur kupferroth färbt. H. ROSE. — Nach (2) schwarze Flocken, oder nach gelindem Erwärmen im Vacuum kupferroth, dem durch Zink gefällten Kupfer ähnlich. H. ROSE. Es schmilzt noch nicht bei der Schmelzhitze des Glases; doch leichter, als Kupfer. LANDGREBE.

Das Phosphorkupfer (1) zeigt auf der Kohle vor dem Löthrohr ein Phosphorflämmchen, (2) nicht. (1) verliert bei heftigem Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas die Hälfte seines Phosphors. H. ROSE (*Pogg.* 4, 110). Beide Arten lösen sich leicht in Salpetersäure, unter Bildung von Phosphorsäure, besonders leicht das nach (2) erhaltene, noch nicht erhitzte. In heißem Vitriolöl löst sich (2) unter Entwicklung von schwefeligsäurem Gas. In Salzsäure bei Luftzutritt löst sich (2) nicht leichter, als reines Kupfer. H. ROSE. (2) in noch nicht erhitztem Zustande löst sich in concentrirter Salzsäure völlig unter Entwicklung von schwer entzündlichem Phosphorwasserstoffgas. BUFF. (2) in noch nicht erhitztem Zustande hält sich an trockner Luft, verwandelt sich an feuchter in phosphorsaures Kupferoxyd; verbrennt vor dem Löthrohr zu einer schwarzen Kugel von phosphorsaurem Kupferoxyd, die beim Erkalten zu weißem Schmelz erstarrt. LANDGREBE (*Schur.* 53, 464).

			H. ROSE (1).	H. ROSE (2).
3 Cu	96	75,35	75,34	75,76 bis 79,84
P	31,4	24,65	24,66	24,24 > 20,16
Cu <sub>3</sub> P	127,4	100,00	100,00	100,00 100,00

Da nach dem Verfahren (2) etwas Phosphorsäure gebildet wird, so gab die Analyse etwas zu wenig Phosphor. H. ROSE.

**c. Halb.** — Leitet man über halb-phosphorsaures Kupferoxyd, wie es durch Fällung des Kupfervitriols mit halb-phosphorsaurem Natron erhalten wird, in der stärksten Glühhitze, die das Glasrohr aushält, Wasserstoffgas, so wird es zuerst durch Oxydulbildung gelb, dann unter Wassererzeugung zu grauschwarzem, nach dem Erkalten krystallischen, Phosphorkupfer. H. ROSE (*Pogg.* 24, 331).

			H. ROSE.
2 Cu	64	67,09	65,09
P	31,4	32,91	34,91
Cu <sub>2</sub> P	95,4	100,00	100,00



Phosphorkupfer, nach veränderlichem Verhältnisse zusammengesetzt, erhält man nach folgenden Weisen: 1. Man glüht Kupferfeile mit Phosphor in einer Retorte, wobei 3 Th. Kupfer 1 Th. Phosphor zurückhalten [also  $\text{Cu}_3\text{P}$ ], MARGGRAF; oder wirft Phosphor auf glühende Kupferfeile, PRIESTER. — 2. Man glüht 1 Th. Kupferfeile mit 1 Th. verglaster kalkhaltiger Phosphorsäure und  $\frac{1}{2}$  Kohlenpulver unter Kohle. PRIESTER (Ann. Chim. 1, 103), SAGE (Crelt Ann. 1792, 1, 33. — A. Gehl. 3, 704). — 3. Man glüht phosphorsaures Kupferoxyd, mit Kohle gemengt, oder im Kohlentiegel. — 4. Man setzt ein Gemenge von 6 bis 8 Th. Kupfer oder Kupferoxyd, 10 Beinasche, 5 Quarzpulver, 5 Borax und 1 Kohle im Kohlentiegel 1 Stunde lang dem Gebläsefeuer aus. BERTHIER.

Das so erhaltene geschmolzene Phosphorkupfer ist, wenn es wenig Phosphor hält, blass kupferroth, bei mehr Phosphor stahlgrau. Bisweilen ist die Oberfläche der geschmolzenen Masse mit 4seitigen Säulen bedeckt, durch verbundene Oktaeder gebildet. SAGE. Es zeigt blättriges Gefüge. BERTHIER. Es zeigt 7,122 spec. Gew. SAGE. Es hat fast die Härte des Stahls, ist spröde von feinkörnigem Bruche, aber schwierig zu pulvern. Es schmilzt viel leichter als Kupfer. — Manches Phosphorkupfer behält an der Luft seinen Glanz, anderes wird schwarz und zerfällt zu phosphorsaurem Kupferoxyd. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit Phosphorflamme zu einer schwarzen Schlacke.

**B. Unterphosphorigsaures Kupferoxyd.** — Die blaue Lösung des Kupferoxydhydrats in kalter unterphosphoriger Säure hält sich bei langem Aufbewahren unverändert, und lässt sich auch, wenn sie verdünnt ist, ohne Zersetzung erhitzen. Aber beim Verdunsten, selbst im Vacuum in der Kälte, erfolgt, sowie die Flüssigkeit stark concentrirt ist, völlige Reduction des Kupferoxyds. H. ROSE (Pogg. 12, 291).

**C. Phosphorigsaures Kupferoxyd.** — Durch Fällen des salzsauren Kupferoxyds mit phosphorigsaurem Ammoniak erhält man einen schön blauen Niederschlag, der sich ohne Zersetzung aussüßsen und bei mäßiger Wärme trocknen lässt. In der Retorte erhitzt, liefert er viel Wasser, dann viel reines Wasserstoffgas, bräunt sich durch reducirtes Kupfer, und schmilzt zu einem Gemenge von Kupfer und phosphorsaurem Kupferoxyd, von welchem sich ein Theil, der überschüssige Säure hält, durch Wasser, der andere durch Salzsäure ausziehen lässt. Neben dem Sauerstoff des Kupferoxyds trug auch der des Wassers zur Bildung der Phosphorsäure bei. Die Lösung des phosphorigsauren Kupferoxyds in wässriger phosphoriger Säure setzt beim Kochen einen Theil des Kupfers metallisch ab. H. ROSE (Pogg. 12, 292).

**D. Phosphorsaures Kupferoxyd.** — a. Sechstel. — Ein schallig abgesondertes, concentrisch faseriges, smaragdgrünes Erz von Hirschberg an der Saale. KÜHN (Ann. Pharm. 34, 218).

$$= 3\text{CuO}, \text{PO}^5 + 3(\text{CuO}, \text{HO}). \quad \text{KÜHN.}$$

6 CuO	240	70,92	71,73
PO <sup>5</sup>	71,4	21,10	19,21
3 HO	27	7,98	7,40
6CuO, PO <sup>5</sup> + 3Aq	338,4	100,00	98,34

b. Fünftel. — Phosphorocalcit oder Pseudomalachit. — Xsystem 2 u. 1gliedrig. Fig. 91 u. 99, nebst m-, f- und z-Flächen; u : u' = 36° 56'; i : u = 112° 37'. Auch in faserigen und erdigen Massen. Spec. Gew. 4,2; härter als Flussspath. Smaragd- und span-grün, von blass-

grünem Pulver. — Zerfällt vor dem Löthrohre bei raschem Erhitzen zu Pulver, wird bei langsamem schwarz und schmilzt auf der Kohle zu einer schwarzen Kugel, die ein kleines Kupferkorn enthält. Die Kugel, mit einem gleichen Volum Blei stark erhitzt, gibt Kupfer und geschmolzenes, beim Erkalten krystallisirendes, phosphorsaures Bleioxyd. Schwillt mit wenig kohlensaurem Natron an, und schmilzt dann; mit mehr bildet es eine aufgeblähte, nicht schmelzbare Masse; bei noch mehr kohlensaurem Natron zieht sich die Salzmasse in die Kohle, und lässt Kupfer zurück. **BRZKLIUS.** Mit Salzsäure befeuchtet, färbt er die Löthrohrflamme blau. Er löst sich leicht in Salpetersäure und Ammoniak.

*Phosphorochalcit.*

LUNN. ARFVEDSON.

BERGMANN.

			Virneberg.	Virneberg.	Ehl.
5CuO	300	67,02	62,85	68,30	66,94
PO <sup>5</sup>	71,4	23,93	21,69	24,70	24,30
3HO	27	0,05	15,45	5,97	7,89

5CuO, PO<sup>5</sup> + 3Aq 298,4 100,00 99,99 98,87 99,03 99,98

Nach LUNN's Analyse ist es 5CuO, PO<sup>5</sup> + 5Aq.

c. *Viertel.* — *Liebethenit.* — Xsystem 3 u. 2gliedrig. Fig. 54;  $\alpha : u^1 = 84^\circ 58'$ ;  $i : i^1 = 111^\circ 58'$ . Spec. Gew. 3,6 bis 3,8. Härter als Kalkspath. Ollvengrün ins Schwarzgrüne; fettglänzend, durchscheinend. Zeigt dieselben chemischen Verhältnisse, wie der Phosphorochalcit.

*Liebethenit.*

BERTHIER, krystallisirt.

4CuO	160	64,15	63,9
PO <sup>5</sup>	71,4	28,63	28,7
2HO	18	7,22	7,4
4CuO, PO <sup>5</sup> + 2Aq	249,4	100,00	100,0

d. *Drittel.* — Fällt beim Vermischen eines Kupfersalzes mit [überschüssigem?] halb-phosphorsaurem Ammoniak, Kali oder Natron nieder, während die Flüssigkeit sauer wird. **MITSCHERLICH.** — Blaugrünes Pulver, welches beim Erhitzen unter Wasserverlust braun wird. Liefert beim Glühen mit Kohle Phosphorkupfer. Löst sich nicht in Wasser, leicht in Säuren, auch in Phosphorsäure, Essigsäure und schwefliger Säure, ohne dass diese Kupferoxydul erzeugt, wenig in Ammoniaksalzen.

e. *Halb.* — Wird aus Kupfersalzen durch [unzureichendes?] halb-phosphorsaures Natron gefällt, und liefert beim Glühen in Wasserstoffgas, wobei es zuerst durch Bildung eines Oxydulsalzes gelb wird, Halbphosphorkupfer. **H. ROSK.** Zeigt übrigens ähnliche Verhältnisse, wie d.

*Trombolith.* — Von 3,88 bis 3,4 spec. Gew. und muschligem Bruch. Lauchgrün bis smaragdgrün. **BAKITHAUPT** (*J. pr. Chem.* 15, 321).

*Trombolith.*

PLATTNER.

2CuO	80	42,69	39,3
PO <sup>5</sup>	71,4	38,10	41,0 ungefähr
4HO	36	19,21	16,8
SiO <sup>2</sup> , Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>			Spur
2CuO, PO <sup>5</sup> + 4Aq	187,4	100,00	97,0

f. *Saures.* — Die Auflösung von c in wässriger Phosphorsäure lässt beim Abdampfen eine grüne, gummiartige Masse.

E. *Pyrophosphorsaures Kupferoxyd.* — Löst sich in wässrigem pyrophosphorsauren Natron; zersetzt sich beim

**Kochen mit gewöhnlich-phosphorsaurem Natron in gewöhnlich-phosphorsaures Kupferoxyd und pyrophosphorsaures Natron.**  
STROMEYER.

### Kupfer und Schwefel.

**A. Halb-Schwefelkupfer.** — Findet sich als *Kupferglanz*.

**Bildung.** 1. Durch Zusammenreiben von Kupfer und Schwefel. 64 Th. (2 At.) fein vertheiltes Kupfer, durch Reduction von kohleusaurem Kupferoxyd mit Wasserstoffgas erhalten, mit 16 Th. (1 At.) Schwefelmilch über Vitriolöl getrocknet, und in einer Reibschale bei so gelindem Drucke gemengt, dass keine Erhitzung entstehen kann, vereinigen sich, sobald das Gemenge gleichförmig geworden ist, unter einer bis zum Rothglühen steigenden Wärmeentwicklung zu bläulichem Halbschwefelkupfer. Bei nur wenig abgeändertem Verhältniss des Kupfers zum Schwefel misslingt der Versuch, selbst in einer erwärmten Reibschale. Hat diese eine Temperatur von 20 bis 25°, so brauchen die 2 Pulver nicht vorher getrocknet zu werden, und statt der Schwefelmilch können dann auch Schwefelblumen angewandt werden, nur dass längeres Reiben nöthig ist. WINKELBLECH (*Ann. Pharm.* 21, 34). Auch beim Zusammenreiben von Kupferfeile mit Schwefel und Wasser bildet sich Schwefelkupfer. — 2. Dünne Kupferblättchen verbrennen in einem Glaskolben, in welchem man Schwefel bis zur Dampfbildung erhitzt hat, mit lebhaftem Feuer. 8 Th. Kupferfeile, mit 3 Schwefelpulver gemengt, vereinigen sich in der Hitze unter Feuerentwicklung. Durch Zusammenschmelzen, in einem Tiegel mit Schwefelpulver geschichteter, Kupferplatten erhält man dieselbe Verbindung. — 3. Man glüht Kupferoxyd mit Schwefel. PROUST. — 4. 100 Th. trocknes schwefelsaures Kupferoxyd liefern beim Weissglühen im Kohlentiegel 47,6 Th., mit einigen Kupferkörnern gemengtes, Halbschwefelkupfer. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 286).

Xsystem des Kupferglanzes 2 u. 2gliedrig. *Fig. 56* mit p-Fläche.  $t : u = 120^\circ 12\frac{1}{2}'$ ;  $u : u' = 60^\circ 25'$ ;  $a : u = 115^\circ 50'$ ;  $i : t = 115^\circ 58'$ ; unvollkommen spaltbar nach u. MOHS (*Pogg.* 24, 428), MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 451). Früher hielt man die Krystalle des Kupferglanzes für 6gliedrig. Beim Zusammenschmelzen grosser Mengen von Kupfer und Schwefel erhielt MITSCHERLICH (*Pogg.* 28, 157) reguläre Oktaeder. — Spec. Gew. des natürlichen 5,695 bis 5,735 MOHS, des künstlichen 5,9775 KARSTEN. — Künstliches und natürliches Halbschwefelkupfer sind härter als Gyps, ein wenig geschmeidig, schwärzlich bleigrau, und viel leichter schmelzbar, als Kupfer.

			BERZELIUS.	VAUQUELIN.	PROUST.	KLAPROTH.
			künstl.	künstl.	künstl.	Rothenburg.
2 Cu	64	80	79,63	78,69	78	76,5
1 S	16	20	20,38	21,31	22	22,0
Fe						0,5
Cu <sup>2</sup> S	80	100	100,00	100,00	100	99,0

Zersetzt sich nicht durch Glühen bei abgehaltener Luft; verbrennt an dieser zu schwefeliger Säure, schwefelsaurem Kupferoxyd und freiem Kupferoxyd. — Zersetzt sich beim Rothglühen wenig in einem Strom Wasserdampf, gibt aber

beim Weissglühen viel Wasserstoffgas und Hydrothiongas nebst sublimirtem Schwefel, unter völliger Reduction des Kupfers zu Metall. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 69, 378). Was wird aus dem Sauerstoffe des Wassers? — Wird in der Glühhitze durch Phosphorwasserstoffgas sehr langsam in Sechstelphosphorkupfer und Hydrothiongas zersetzt. H. ROSE.  $3\text{Cu}_2\text{S} + \text{PH}_3 = \text{Cu}_6\text{P} + 3\text{SH}$ . Verändert sich nicht beim Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas. H. ROSE. — Wird durch Chlorgas in der Kälte nicht, in der Hitze sehr langsam zersetzt. H. ROSE (*Pogg.* 42, 340). — Löst sich schwierig in kochender concentrirter Salzsäure unter Entwicklung von Hydrothion zu saurem salzsauren Kupferoxydul; in erwärmter Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel, während kalte Salpetersäure die Hälfte des Kupfers auszieht, und Einfachschwefelkupfer lässt. — 100 Th. Halbschwefelkupfer, mit 77 Th. oder etwas weniger Salpeter geglüht, liefern 66 bis 70 Th. metallisches Kupfer. BERTHIER. — Beim Schmelzen des Schwefelkupfers mit einem Gemenge von ätzendem und kohlen-saurem Natron wird ein Theil des Kupfers reducirt. Eben so beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Kohle, während kohlensaures Natron oder Kali für sich nicht ein-wirkt. Beim Schmelzen von 100 Th. Halbschwefelkupfer mit 70 Th. trockenem kohlensauren Natron und mit Kohle reducirt sich die eine Hälfte des Kupfers; die andere verbindet sich als Schwefelkupfer mit dem gebildeten Schwefelnatrium; beim Weissglühen von 1 Th. Halbschwefelkupfer mit 4 trockenem kohlensauren Natron im Kohlentiegel wird fast alles Kupfer reducirt. Beim Glühen von 100 Th. Schwefelkupfer mit 400 Th. trockenem kohlensauren Natron und 30 bis 40 Eisen erhält man höchstens 60 Th. Kupfer. Auch beim Weissglühen des Schwefelkupfers mit Baryt oder Kalk und Kohle wird etwas Kupfer reducirt, unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelkupfer-Baryum oder -Calcium. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 33, 160). — Beim Schmelzen des Halbschwefelkupfers mit Bleioxyd entsteht unter Kochen schweflige Säure, Kupferoxydul, welches sich mit dem übrigen Bleioxyd zu einer rothen glänzenden Schlacke vereinigt, und metallisches Blei. 100 Th. Halbschwefelkupfer mit 200 Bleiglätte liefern 104 Th. bleihaltendes Kupfer. Bei 300 bis 500 Glätte erhält man ein graues, halbductiles, bleireiches Gemisch. — Bei 1000 Glätte scheiden sich 280 Th. ductiles Blei aus, und bei 2500 Th. Glätte 385 Th. Blei. Erst bei diesem Verhältniss ist also alles Schwefelkupfer in schweflige Säure und Kupferoxydul zersetzt.  $[\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{PbO} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 3\text{Pb}]$ . Also müssen 80 Th. (1 At.)  $\text{Cu}_2\text{S}$  312 Th. (3 At.) Blei abscheiden = 100 : 390.] BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 39, 246). — Blei wirkt beim Schmelzen durchaus nicht zersetzend auf das Schwefelkupfer. KARSTEN. — Beim Glühen mit Kupferoxyd zersetzt sich das Halbschwefelkupfer leicht in schweflige Säure und in Kupfer oder Kupferoxydul. 1 At.  $\text{Cu}_2\text{S}$  verwandelt sich mit 3 At.  $\text{CuO}$  völlig in schweflige Säure und Kupfer  $[\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{CuO} = 4\text{Cu} + \text{SO}_2]$  und mit 4 At. [mit 6 At. Gm.] völlig in schweflige Säure und Kupferoxydul  $[\text{Cu}_2\text{S} + 6\text{CuO} = 4\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2]$ . Ein Ueberschuss von Schwefelkupfer bleibt unzersetzt. KARSTEN (*Schw.* 66, 401). — Metallisches Eisen zersetzt das Schwefelkupfer sehr unvollständig in eisenhaltiges Kupfer, kupferhaltiges Eisen und Schwefel-

kupfereisen. Eisenoxyd wirkt wenig zersetzend, kieselssaures Eisenoxydul gar nicht. KARSTEN.

**B. Einfach-Schwefelkupfer.** — Findet sich als *Kupferindig*. — 1. Fällt beim Hindurchleiten des Hydrothions durch ein Kupferoxydsalz in braunschwarzen Flocken nieder, welche beim Trocknen grünschwarz und lackmusröthend werden. Spec. Gew. des durch Hydrothionammoniak gefällten und bei abgehaltener Luft etwas über 100° getrockneten: 4,1634 KARSTEN. — 2. Reibt man feingepulvertes Halbschwefelkupfer in einer Reibschale mit kalter starker Salpetersäure, bis die Einwirkung aufhört, und wäscht aus, so bleibt Einfachschwefelkupfer als grünschwarzes Pulver. FARADAY (*Quart. J. of Sc.* 21, 193). — Das Einfachschwefelkupfer, bei abgehaltener Luft geglüht, geht unter Verdampfung der Hälfte des Schwefels in Halbschwefelkupfer über. DÖBEREINER (*Schw.* 17, 414). Im feuchten Zustande der Luft dargeboten, wird es zu schwefelsaurem Kupferoxyd (*Schema* 30). Es löst sich in heißer Salpetersäure unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsäure. In heißer concentrirter Salzsäure löst es sich schwierig unter Entwicklung von Hydrothion und Abscheidung von Schwefel zu saurem salzsauren Kupferoxydul. Es fällt aus salpetersaurem Silberoxyd Schwefelsilber. Es löst sich nicht in wässriger schwefliger Säure, Kali und Hydrothionalkalien.

Das natürliche Einfachschwefelkupfer findet sich theils auf und neben Kupferkies, derb, von 3,8 spec. Gew., weich und blauschwarz; theils in den Fumarolen des Vesuvs in Gestalt eines Rufses oder eines schwarzen Spinnwebes. WALCHNER (*Schw.* 49, 159); COVELLI (*Ann. Chim. Phys.* 35, 105; auch *Pogg.* 10, 494).

WALCHNER. COVELLI.				
Haus Baden. Vesuv.				
Cu	32	66,67	64,77	66
S	16	33,33	32,64	32
Fe			0,46	
Pb			1,05	
SO <sub>3</sub>			Spur	
CuS	48	100,00	98,92	98

**C. Fünffach-Schwefelkupfer.** — Wässriges Fünffachschwefelkalium erzeugt mit Kupferoxydsalzen einen leberbraunen, nach dem Trocknen schwarzen Niederschlag, der sich weder an der Luft, noch durch Auswaschen mit kochendem Wasser verändert, und der im frischen Zustande in wässrigem kohlensauren Kali mit brauner Farbe löslich ist. BERZELIUS. — Zweifach-, Dreifach- und Vierfach-Schwefelkalium erzeugt nach BERZELIUS mit Kupferoxydsalzen einen Niederschlag von derselben Farbe, ebenfalls in kohlensaurem Kali löslich, entweder als Gemenge von Einfach- und Fünffach-Schwefelkupfer zu betrachten, oder als Zweifach-, Dreifach- und Vierfach-Schwefelkupfer.

**D. Unterschwefligsaures Kupferoxydul.** — Man fällt unterschwefligsauren Kalk durch schwefelsaures Kupferoxyd, oder digerirt ihn mit kohlensaurem Kupferoxyd. — Farblose,

süß schmeckende Auflösung, die, mit Ammoniak übersättigt, sich an der Luft bläut. **HERSCHEL.**

**E. Schwefligsaures Kupferoxydul.** — 1. Man übergießt Kupferoxyd, Kupferoxydhydrat oder kohlenaures Kupferoxyd mit wässriger schwefliger Säure. **CHEVREUL, BERTHIER.** Hierbei entsteht sich lösendes schwefelsaures Kupferoxyd und krystallisches schwefligsaures Kupferoxydul.  $3\text{CuO} + 2\text{SO}_2 = \text{CuO}, \text{SO}_3 + \text{Cu}_2\text{O}, \text{SO}_2$ . Auf geglühtes Oxyd wirkt die Säure in der Kälte langsam, in der Wärme rasch unter Bildung einer blauen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und rother Krystallschuppen von schwefligsaurem Oxydul, welches von 10 Th. Kupferoxyd 8 Th. beträgt. Das kohlenaure Kupferoxyd löst sich in der kalten Säure leicht unter Aufbrausen zu einer grünen Lösung von schwefligsaurem Kupferoxyd, welche sich langsam in der Kälte, schneller im Sonnenlichte und sehr schnell bei gelindem Erwärmen unter Absatz der rothen Schuppen bläut. **BERTHIER.** Fein-gepulverte Kupferlasur verhält sich wie das künstliche kohlenaure Kupferoxyd, löst sich nur langsamer. **A. VOGEL (J. pr. Chem. 30, 39).** Kupferoxydhydrat verwandelt sich beim Uebergießen mit schwefliger Säure sogleich in braunrothes schwefligsaures Oxydul. **BÖTTGER (Ann. Pharm. 39, 178).** — 2. Beim Vermischen des wässrigen schwefligsauren Kali's oder Natrons mit schwefel- oder salpetersaurem Kupferoxyd in der Wärme fällt dasselbe Salz nieder. **CHEVREUL.** Um schöne Krystalle zu erhalten, füge man in der Kälte mit schwefliger Säure völlig gesättigte concentrirte Kalilauge zu Kupfer-  
vitrillösung, filtrire von der kleinen Menge niedergefallenen schwefligsauren Kupferoxyduls ab, und erwärme das Filtrat gelinde bis zum Anschiefen der Krystalle. **BOURSON (Compt. rend. 13, 1111; auch J. pr. Chem. 25, 399).**

Glänzende cochenillrothe Krystallkörner und Schuppen. — Sie entwickeln beim Erhitzen in einer Retorte Wasser und schweflige Säure, und lassen etwas dunkler rothes Kupferoxydul. **BERTHIER.** Beim Kochen mit Wasser zerfallen sie in schwefligsaures Gas, schwefelsaures Kupferoxyd, Kupferoxydul und wenig Schwefelkupfer. **CHEVREUL (Ann. Chim. 33, 181; auch Gilt. 46, 185).** In trockenem Zustande verändern sie sich nicht an der Luft, **CHEVREUL,** aber in feuchtem verwandeln sie sich in ein Gemenge von einfach- und basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd. **BERTHIER.** Schwefelsäure, auch kalte verdünnte, zersetzt sie sogleich in sich lösendes Kupferoxyd, und in dunkelrothes, feinpulvriges metallisches Kupfer. Sie lösen sich fast gar nicht in Wasser, aber in wässriger schwefliger Säure, Salzsäure und Ammoniak. **BERTHIER (N. Ann. Chim. Phys. 7, 81).**

	Krystallisirt.		<b>CHEVREUL.</b>
$\text{Cu}_2\text{O}$	72	59,02	56,92
$\text{SO}_2$	32	26,23	32,18
$2\text{HO}$	18	14,75	11,00
$\text{Cu}_2\text{O}, \text{SO}_2 + 2\text{Aq}$	122	100,00	100,00

**F. Schwefligsaures Kupferoxyd.** — Die durch Lösen des kohlenauren Kupferoxyds in kalter wässriger schwefliger Säure erhaltene grüne Flüssigkeit, welche sich, besonders beim Erwärmen, in schwefligsaures Kupferoxydul und schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt (s. o.). **BERTHIER.**

**G. Unterschwefelsaures Kupferoxyd. — a. Viertel. —** Man versetzt die wässrige Lösung von b mit wenig Ammoniak. Spangrüner Niederschlag, Veilchensaft grünend. Zieht aus der Luft keine Kohlensäure an, nimmt beim Erhitzen zuerst eine satt grüne, dann eine ochergelbe Farbe an. Löst sich sehr schwierig in Wasser. HEEREN.

	Viertel.		HEEREN.
4 CuO	160	59,70	60,36
8 S <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	72	26,86	27,35
4 HO	36	13,44	12,29
4 CuO, S <sup>2</sup> O <sup>5</sup> + 4 Aq	268	100,00	100,00

**b. Einfach. —** Wird wie das Eisenoxydulsalz dargestellt (III, 223). Rhombische Säulen mit Winkeln der Seitenkanten = 108° und 72° ungefähr, durch 2 auf die stumpfen Seitenkanten gesetzten Flächen beendigt. Die Krystalle verwittern schwach, verknistern beim Erhitzen heftig, und lassen 52,69 Proc. schwefelsaures Kupferoxyd. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser, nicht in Weingeist. HEEREN.

	Einfach.		HEEREN.
CuO	40	27,08	26,48
8 S <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	72	48,65	48,10
4 HO	36	24,32	25,47
CuO, S <sup>2</sup> O <sup>5</sup> + 4 Aq	148	100,00	100,00

**H. Schwefelsaures Kupferoxyd. — a. Achtel. —** Man fügt zu Kupfervitriollösung so viel Kali, dass alles Kupfer gefällt wird, die Flüssigkeit aber noch nicht alkalisch reagirt, wäscht und trocknet. — Apfelgrünes Pulver. Wird in der Hitze unter Wasserverlust blau. Bei 149° entweichen 10,76 Proc. Wasser, und zwischen 149 und 260° noch 10,52 Proc.; also sind 6 At. Wasser fester gebunden, als die 6 andern. Das entwässerte Salz färbt sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung wieder schön grün. KANE (Ann. Chim. Phys. 72, 269).

			KANE.
8 CuO	320	68,87	
8 O <sup>3</sup>	40	8,55	8,94
12 HO	108	23,08	21,29
8 CuO, 8 O <sup>3</sup> + 12 Aq	468	100,00	

**b. Viertel. —** Findet sich als *Brochantit*. — 1. Kupferoxydhydrat und frischgefälltes kohlen-saures Kupferoxyd geht unter einer Lösung von Kupfervitriol in dieses Salz über. PROUST (A. Gehl. 6, 567). — 2. Man fällt die Kupfervitriollösung durch so wenig Kali oder Ammoniak, dass ein Theil der Lösung unzersetzt bleibt. PROUST (Ann. Chim. 32, 34); BERZELIUS (Gibb. 40, 300); KÜHN (Schw. 60, 343). Der Niederschlag reißt schwefelsaures Kali mit sich nieder, welches sich nicht auswaschen lässt. GRAHAM (Ann. Pharm. 39, 29). — 3. Man kocht Kupfervitriollösung mit einer ungenügenden Menge von Zinkoxyd. Der Niederschlag ist frei von Zink. BRUNNER (Pogg. 15, 479). — 4. Aus der mit Ammoniak übersättigten Lösung des Kupfervitriols fällt an der Luft dasselbe Salz nieder. KÜHN. — 5. Auch durch

Behandeln des grünen Pulvers, welches bei gelindem Erhitzen des schwefelsauren und Kupferoxyd-Ammoniaks bleibt, mit Wasser erhält man dieses Salz. KANE. — Blassgrünes Pulver. — Es löst sich nicht in Wasser, und theilt ihm keine Schwefelsäure mit. Es verändert sich nicht bei  $100^{\circ}$ ; bei stärkerem Erhitzen wird es unter Verlust des Wassers (erst olivengrün, GRAHAM, dann) zu einem braunen Gemeng von Kupferoxyd und einfach-schwefelsaurem Kupferoxyd, welches sich mit Wasser erhitzt, und dadurch ausziehen lässt; aber bei längerem Stehen seiner Lösung über dem Kupferoxyd das viertelsaure Salz wieder erzeugt. PROUST. Beim Schmelzpunkt des Bleis verliert das Salz nur 1 At. seines Wassers. GRAHAM. Das Wasser entwickelt sich erst über  $149^{\circ}$ , aber dann ganz; der blaue pulvrige Rückstand zieht das Wasser aus der Luft langsam wieder an, beim Befeuchten rasch, unter Wärmeentwicklung, und blaugrüner Färbung. KANE.

*Brochantit*. — Xsystem 2 u. 2gliedrig. Fig. 55 nebst  $\gamma$ -Fläche. LEVY. Der aus Peru ist eine blassgrüne erdige Masse, theils von der Härte weichen Sandsteins, theils zwischen den Fingern zerreiblich, theils thonig. Tritt an kochendes Wasser bloß etwas Gyps ab. Verhält sich beim Glühen, und hierauf gegen Wasser, wie das künstliche Salz. Hält 27 Proc. Sand beigemengt. PROUST (N. Gehl. 2, 54). — Der aus Siebenbürgen gleicht äußerlich dem Malachit, glänzt jedoch mehr, und ist dunkler gefärbt; spec. Gew. 3,78 bis 3,87. Entwickelt beim Glühen außer Wasser etwas schweflige Säure. Schmilzt vor dem Löthrohr auf der Kohle zu einem Kupferkorn. MAGNUS (Pogg. 14, 141). BERTHIER (Ann. Chim. Phys. 50, 360) untersuchte eine ähnliche Verbindung aus Mexico.

	PROUST. KANE.		KÜHN. BRUNNER.		BERZELIUS.		PROUST. MAGNUS.		BERTHIER.
	künstl.	künstl.	künstl.	künstl.	künstl.	natürl.	natürl.	natürl.	natürl.
CuO	68		67,11	65,61	64,22	70	68,93		66,2
SO <sup>3</sup>	19	16,91	18,36	22,61	21,28	19	17,43		16,6
HO	14	15,73	14,53	11,78	14,50	11	11,92		17,2
SnO <sup>2</sup>							3,14		
PbO							1,05		
	100.		100,00		100,00		100		100,0

Die Analysen schwanken zwischen folgenden 3 Formeln: a:  $4\text{CuO}, \text{SO}_3 + 4\text{Aq.}$  — b:  $4\text{CuO}, \text{SO}_3 + 3\text{Aq.} = \text{CuO}, \text{SO}_3 + 3(\text{CuO}, \text{HO}).$  — c:  $3\text{CuO}, \text{SO}_3 + 3\text{Aq.}$  — Die Berechnung nach ihnen gibt folgende procentische Werthe:

	At.	a		At.	b		At.	c	
CuO	4	160	67,80	4	160	70,49	3	120	64,17
SO <sup>3</sup>	1	40	16,95	1	40	17,62	1	40	21,39
HO	4	36	15,25	3	27	11,89	3	27	14,44
		236			227			187	
		100,00			100,00			100,00	

Bei nochmaliger Prüfung des durch ungenügendes Kali gefällten Salzes fand BERZELIUS (Jahresber. 11, 176), dass es auf 1 At. Schwefelsäure nicht ganz 4, aber viel mehr als 3 At. Kupferoxyd hält, also wohl ein Gemenge von 2 basischen Salzen ist.

c. *Halb?* — Digestirt man die wässrige Lösung von 125 Th. (1 At.) Kupfervitriol mit 40 Th. (1 At.) feingepulvertem Kupferoxyd einige Monate, so wird sie ganz entfärbt, und es hat sich ein grünes, nicht in Wasser lösliches Pulver gebildet. THOMSON (Ann. Phil. 17, 244).

Concentrirte Kupfervitriollösung nimmt bei der Digestion mit Kupferoxyd eine gewisse Menge auf, und gibt dann 4seitige Säulen, durch



4seitige Pyramiden beendigt. LEBLANC (*J. Phys.* 55, 301). Entsteht bei dieser Digestion ein blaugrüner Niederschlag [von viertelsaurem Salz], so verschwindet dieser wieder bei Zusatz von mehr Vitriollösung. Die Krystalle sind nicht bloß durch die Form von denen des Kupfervitriols verschieden, sondern auch durch ihre heller blaue Farbe. HÜNEFELD (*Schw.* 50, 342).

b. *Einfach.* — Kupfervitriol, Cyprischer Vitriol, blauer Vitriol. — Findet sich bisweilen als neueres Naturerzeugniß.

*Bildung.* 1. Kupfer zerfällt mit wässriger schwefliger Säure bei abgehaltener Luft in  $\frac{1}{2}$  Jahr unter Zerstörung des Geruchs der Säure in schwefelsaures Kupferoxyd und Schwefelkupfer. BARRUEL.  $2\text{Cu} + 2\text{SO}_2 = \text{CuO}, \text{SO}_3 + \text{CuS}$ . — 2. Beim Erhitzen des Kupfers mit Vitriolöl bildet sich schwefelsaures Kupferoxyd und schwefligsaures Gas.  $\text{Cu} + 2\text{SO}_3 = \text{CuO}, \text{SO}_3 + \text{SO}_2$ ; doch wirkt ein Theil der schwefligen Säure auf das Kupfer wie bei (1), daher dem zurückbleibenden schwefelsauren Kupferoxyd Schwefelkupfer beigemengt ist. Dieses Schwefelkupfer scheint das schwarze Pulver zu sein, von welchem BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 2, 228) vermuthet, es sei schwefelsaures Kupferoxydul. Auch bei gewöhnlicher Temperatur und bei abgehaltener Luft erzeugt Schwefelsäure langsam schwefelsaures Kupferoxyd unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelkupfer. BARRUEL (*J. Pharm.* 20, 15). Kupferdreispäne, in einer ganz gefüllten verschlossenen Flasche mit Vitriolöl hingestellt, zeigen Folgendes: Nach 1 Woche blaus rosenthle Flüssigkeit; nach 3 Wochen: die Flüssigkeit ist entfärbt, das Kupfer ist noch blank; nach 8 Wochen: etwas bräunliches Pulver von Schwefelkupfer auf dem Boden; dieses nimmt bis zum fünften Monat zu; zugleich setzen sich wasserhelle, in Wasser mit blauer Farbe lösliche Krystalle von trockenem schwefelsauren Kupferoxyd an die Wände. Erst nach  $\frac{1}{2}$  Jahr zeigt die farblose Flüssigkeit starken Geruch nach schwefliger Säure; sie bläut sich durch Wasser, hält also wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd in Vitriolöl gelöst. Also zersetzt sich die Schwefelsäure langsam in schwefelsaures Kupferoxyd und schweflige Säure, und diese wird anfangs völlig verbraucht, um mit dem übrigen Kupfer nach (1) schwefelsaures Kupferoxyd und Schwefelkupfer zu bilden. BARRUEL. Selbst ein Gemisch von 60 Tropfen Vitriolöl mit 6 Unzen Wasser, mit Kupfer 69 Tage lang in eine Flasche eingeschlossen, liefert eine zwar farblose, aber sich mit Ammoniak bläuende Flüssigkeit, während das Kupfer mit schwarzem Kupferoxyd [Schwefelkupfer?] bedeckt ist. J. DAVY (*N. Edinb. Phil. J.* 8, 229). — 3. Bei Zutritt von Luft erfolgt auf ihre Kosten allmälige Oxydation und Lösung des Kupfers in der verdünnten oder mäßig concentrirten Säure. — 4. Halbschwefelkupfer bildet beim Erhitzen an der Luft schwefelsaures Kupferoxyd, und freies Kupferoxyd. Auch bei gewöhnlicher Temperatur liefern manche Erze, welche Schwefelkupfer halten, in Berührung mit Luft und Wasser Kupfervitriol.

*Darstellung.* 1. Man erhitzt 1 At. Kupfer mit höchstens 2 At. Vitriolöl zur Trockne, zieht mit heißem Wasser aus, filtrirt vom Kupfer und Schwefelkupfer ab, und erkaltet das Filtrat zum Krystallisiren. 33 Th. Kupfer auf 98 Th. Vitriolöl; dieses kann mit  $\frac{1}{2}$  seines Gewichts Wasser verdünnt sein. — 2. Man erhitzt 3 At. Kupfer mit 3 At. Vitriolöl und 1 At. Salpetersäure, nebst Wasser.  $3\text{Cu} + 3\text{SO}_3 + \text{NO}_5 = 3(\text{CuO}, \text{SO}_3) + \text{NO}_2$ .

22 Th. Kupfer, 49 Vitriöl, 450 Wasser, 55,7 Salpetersäure von 1 spec. Gew. (oder 48,1 von 1,3 spec. Gew., oder 40,6 von 1,35 spec. Gew.) werden an einen warmen Ort gestellt, bis sich das meiste Kupfer gelöst hat, dann einige Zeit im Kochen erhalten, filtrirt und erkält. So erhält man 120 bis 126 Th. krystallirten Vitriol, frei von Salpetersäure. ANTHON (*Repert.* 81, 844). — 3. Man setzt Kupfer

Einwirkung der Luft und der verdünnten Schwefelsäure gleich aus. — Man füllt 5 und mehr Bleikästen locker mit Kupfer spänen an, füllt den ersten dieser Kästen mit verdünnter Schwefelsäure von 15 bis 20° Bm., lässt diese dann in den zweiten Kasten ab, dann in den dritten u. s. w., lässt auf die so mit Säure befeuchteten Spalten 12 Stunden lang die Luft einwirken, lässt dann die Schwefelsäure jedem der Kästen 2 Stunden lang verweilen, und fährt mit diesem Verfahren die Säure aus einem Kasten in den andern so lange fort, bis ganz oder fast ganz mit Kupferoxyd gesättigt ist, worauf man aus durch Abdampfen und Erkalten Krystalle darstellt, und das übrige Kupfer mit einer frischen Menge von Schwefelsäure auf dieselbe Weise behandelt. BÉRAUD (*Pogg.* 14, 285). — 4. Man röstet natürliches oder künstliches Schwefelkupfer, und zieht das gebildete schwefelsaure Kupferoxyd mit Wasser aus. — Kupferkies, in Gestalt von Schlich (Pulver), wird auf dem Herde eines Flammofens 6 Stunden lang unter öfterem Umwenden geröstet, und noch über Nacht im heißen Ofen gelassen. Bei zu schwachem Rösten würde (aus dem Schwefelkies des Kupferkieses) bloß Eisenvitriol entstehen; bei hinreichender starker Hitze geht dieser größtentheils in Eisenoxyd über. Man lässt das noch heiße geröstete Erz mit Wasser aus, dampft die Lauge zu weit ab, und lässt sie in hölzernen Kübeln, in welchen sich hölzerne Stäbe zum Anlegen der Krystalle befinden, langsam erkalten. Die Materie gibt bei weiterem Abdampfen und Erkalten noch ein schwach braunes Salz, welches zugleich Eisen, Kobalt und Mangan enthält. Das ausgelaugte Erz wird auf Schwarzkupfer verschmolzen. 10 Erz liefern 8 Th. Vitriol. So zu Rheinbreitenbach. FUNCKE (*N. Tr.* 1, 270). — 4 Th. Kupferabfälle werden im Flammofen zum Glühen hitzt, dann nach Verschließung aller Luftzüge mit 1 Th. Schwefelberührung gebracht; nachdem sich das Schwefelkupfer gebildet hat, zieht man die Züge, lässt die Flamme einige Zeit einwirken, und lässt die Masse bei unvollkommenem Verschluss des Ofens abkühlen. Man zieht dann aus ihr durch Wasser Kupfervitriol, dampft die Lauge in Bleikesseln ab, lässt sie in hölzernen Klärbottigen sich setzen, dampft die decanthirte Lauge weiter zum Krystallisiren ab. Der aus dem Wasser aufgenommene Theil des gerösteten Schwefelkupfers wird von Neuem mit Schwefel geglüht, geröstet, ausgelaugt u. s. w.

5. Nebenproduct von der Silberscheidung.

Der käufliche Kupfervitriol kann schwefelsaures Manganoxyd, Zinkoxyd, Eisenoxydul und Kobaltoxydul beigemischt enthalten. Man aus seiner mit Schwefelsäure versetzten wässrigen Lösung das Hydrothion das Kupfer, so bleiben die genannten Metalle im Filtrat und lassen sich nach hinreichendem Abdampfen desselben erkennen. Durch öfteres Umkrystallisiren lässt sich solcher Vitriol immer reinigen.

Das wasserfreie Salz erhält man beim Einwirken kalten Vitriöls auf Kupfer in verschlossenen Gefäßen in farblosen durchsichtigen Krystallen, BARRUEL; durch gelindes Erhitzen der wasserhaltenden Krystalle als eine weißliche, durchsichtige, zerreibliche Masse. Spec. Gew. derselben 3, KARSTEN. Das Salz, in Wasser gelöst, schmeckt schrumpft metallisch und röthet Lackmus. — Es verliert bei heftiger

Glühen alle Säure, theils in Gestalt von schwefligsaurem und Sauerstoff-Gas, GAY-LUSSAC, theils als wasserfreie Schwefelsäure, BUSBY. — Durch Wasserstoffgas wird es in der Glühhitze zu Kupfer reducirt. ARFVEDSON (*Pogg.* 1, 74). — Bei dunkelm Glühen mit überschüssiger Kohle entwickelt es kohlen-saures und schwefligsaures Gas, genau zu gleichen Maassen, während schwefelfreies Kupfer bleibt.  $\text{CuO}, \text{SO}_3 + \text{C} = \text{Cu} + \text{SO}_2 + \text{CO}_2$ . Bei heftigerem Glühen bleibt unter stürmischer Gasentwicklung Kupfer mit Schwefelkupfer gemengt, weil das sich in den innern, weniger erhitzten Schichten des Gemenges entwickelnde schweflige Gas mit dem Kupfer und der Kohle der äussern, stark glühenden Schicht in Schwefelkupfer und Kohlensäure zersetzt. GAY-LUSSAC (*J. pr. Chem.* 11, 69). — In einem Strom von Phosphorwasserstoffgas gelinde erhitzt, wird es unter Bildung von Wasser und schwefligsaurem Gas erst braun, dann zu einem schwarzen Gemenge von Phosphorkupfer und wechselnden Mengen von Halbschwefelkupfer. H. ROSE (*Pogg.* 24, 330). — Die wässrige Lösung, im Ueberschuss angewandt, färbt Fünffachschwefelantimon (Goldschwefel) braun, und verwandelt es bei längerem Kochen in ein Gemenge von schwarzem Fünffachschwefelantimonkupfer und von weisser Antimonsäure. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 241).  $15(\text{CuO}, \text{SO}_3) + 8\text{SbS}^5 = 5(3\text{CuS}, \text{SbS}^5) + 3\text{SbO}_5 + 15\text{SO}_3$ . — Die zersetzende Wirkung des Zinks u. s. w. auf die wässrige Lösung: (III, 382–83). — Der krystallisirte Kupfervitriol löst sich in wässriger Salzsäure unter einer ungefähr  $17^\circ$  betragenden Kälteerzeugung zu einer grünen Flüssigkeit, welche, wenn auf 1 At. Kupfervitriol wenigstens 1 At. Salzsäure kommt, beim Abdampfen und Erkalten bloß Krystalle von salzsaurem Kupferoxyd liefert, während sich alle Schwefelsäure frei in der Mutterlauge befindet. Nur wenn die Salzsäure weniger als 1 At. beträgt, krystallisirt zugleich etwas Kupfervitriol. Bleibt jedoch das krystallisirte salzsaure Kupferoxyd längere Zeit an der Luft mit der Schwefelsäure-haltenden Mutterlauge in Berührung, so entstehen wieder [durch Verdunstung der Salzsäure?] Kupfervitriolkrystalle. Schwefelsaures Kupferoxyd, welches kein oder nur 1 At. Wasser hält, absorbirt rasch, unter heftiger Wärmeentwicklung, fast 1 At. salzsaures Gas, ohne dass dabei Wasser frei wird, und bildet eine dunkel schokoladebraune Masse, welche bei stärkerem Erhitzen alle Salzsäure wieder rasch entwickelt, welche aber, in Wasser gelöst, Krystalle von salzsaurem Kupferoxyd liefert, und freie Schwefelsäure in der Mutterlauge. Leitet man das salzsaure Gas über gepulverten gewöhnlichen Kupfervitriol (5 At. Wasser haltend), so absorbirt er unter Entwicklung von Wärme und Freiwerden von Wasser rasch etwas über 1 At. Salzsäure (wegen des freiwerdenden Wassers), und bildet eine grasgrüne, und wo sich das Salz stärker erhitzt hatte, braune Masse, welche wegen freier Salzsäure stark raucht, sehr sauer und sehr zerfließlich ist. KANE (*Phil. Mag.* J. 8, 353; auch *Ann. Pharm.* 19, 1).

Auf nassem Wege zersetzt sich das schwefelsaure Kupferoxyd mit Salmiak in schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak

und salzsaures Kupferoxyd, A. VOGEL, KARSTEN; mit Kochsalz in schwefelsaures Kupferoxyd [-Natron?] und salzsaures Kupferoxyd, BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 51, 390) mit salpetersaurem Kali oder Natron in schwefelsaures Kupferoxyd - Kali oder -Natron und in salpetersaures Kupferoxyd KARSTEN.

**Verbindungen mit Wasser.** — Der durch Erhitzen entwässerte Kupfervitriol, mit Wasser befeuchtet, nimmt es unter einer Wärmeentwicklung von  $135^{\circ}$  und unter blauer Färbung auf. GRAHAM. — An feuchter Luft zieht er in 3 Tagen die dem gewöhnlichen Kupfervitriol zukommenden 5 At. Wasser an. BRANDES (*Schw.* 51, 436).

**a. Einfach-gewässert.** — Bleibt beim Erwärmen des fünf-fach-gewässerten Salzes auf  $38^{\circ}$  im Vacuum als ein grünweiße zerreibliche Masse, welche erst zwischen  $22^{\circ}$  und  $242^{\circ}$  ihr letztes Atom Wasser unter weißer Färbung verliert. GRAHAM (*Phil. Mag. J.* 6, 419).

**β. Zweifach-gewässert.** — Das fünf-fach-gewässerte Salz verliert im Vacuum über Vitriolöl zwischen  $19^{\circ}$  und  $21^{\circ}$  in 3 Tagen so viel Wasser, dass mit 80 Th. (1 At.) trocknes Salz 17,336 Th. (beinahe 2 At.) Wasser verbunden bleiben GRAHAM.

**γ. Fünf-fach-gewässert.** — Die gewöhnliche Form des schwefelsauren Kupferoxyds. Schiefst aus der wässrigen Lösung beim Erkalten in lasurblauen, durchsichtigen Krystallen an. Xsystem 1 u. 1gliedrig. *Fig.* 121, 122, 123 u. a. Gestalten.  $y : u = 104 : 32'$ ;  $y : v = 128^{\circ} 37'$ ;  $u : v = 124^{\circ} 2'$ ;  $u : n = 154^{\circ} 20'$ ;  $u : w = 126^{\circ} 11'$  u. s. w. Wenig spaltbar nach  $y$ ,  $u$  und  $v$ . HAUY. Spec. Gew. 2,274 Kopp. — Die Krystalle verwittern an trockener Luft oberflächlich. Sie lösen sich in 3 Th. kaltem, in  $\frac{1}{2}$  Th. kochendem Wasser. 1 Th. der Krystalle löst sich bei  $4^{\circ}$  in 3,81, bei  $19^{\circ}$  in 2,71, bei  $31^{\circ}$  in 1,84, bei  $37,5^{\circ}$  in 1,7, bei  $50^{\circ}$  in 1,14, bei  $62,5^{\circ}$  in 1,27 [?], bei  $75^{\circ}$  in 1,07, bei  $87,5^{\circ}$  in 0,75, bei  $100^{\circ}$  in 0,55 und bei  $104^{\circ}$  in 0,47 Wasser. BRANDES u. FIRNHABER. Sie lösen sich bei  $17,5^{\circ}$  in 2,412 Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,183 spec. Gew. KARSTEN; die bei  $8^{\circ}$  gesättigte Lösung hat 1,17 spec. Gew. ANTON. Eisessig fällt den Kupfervitriol völlig aus seiner wässrigen Lösung. PERROZ.

	THOMSON. BERZELIUS. PROUST. KIRWAN					
CuO	40	32	32	32,18	32	40
SO <sub>3</sub>	40	32	32	31,57	32	31
5H <sub>2</sub> O	45	36	36	36,30	35	29

CuO, SO<sub>3</sub> + 5Aq 125 100 100 100,00 100 100  
Der natürliche Kupfervitriol aus Chili hält zugleich kleine Mengen von schwefelsaurem Eisenoxyd, Kalk, Bittererde und Alaunerde. H. ROSE (*Pogg.* 27, 318).

Die farblose Lösung des trocknen schwefelsauren Kupferoxyds in Vitriolöl färbt sich in Berührung mit Stickoxydgas schön violett oder violettblau. Die Flüssigkeit wird durch Verdünnung mit Wasser, so wie durch oxydierende Mittel wie Untersalpetersäure, Salpetersäure, salpetersaure Salz und schwefelsaures Manganoxyd, aber nicht durch salpetrig

saure Salze, sogleich entfärbt. **DESSASSINS DE RICHMONT** (*J. Chim. med.* 11, 304). — **JACQUELAIN** (*Compt. rend.* 14, 648) vermochte nicht, diese violette Verbindung zu erhalten, und vermuthet Eisenvitriol in dem von **DESSASSINS** angewandten Kupfervitriol. Aber die Färbung ist ganz verschieden und zeigt sich auch bei reinem Kupfervitriol, in rectificirtem Vitriolöl vertheilt. **GM.**

**I. Schwefelkohlenstoff-Kupfer?** — Leitet man Schwefelkohlenstoff über glühendes Kupfer, so wird zwar nach **CLUZEL** der Kohlenstoff auf der Oberfläche des Kupfers abgeschieden, nach **BERTHOLLET**, **THÉNARD** u. **VAUQUELIN** hingegen verbindet sich der Schwefelkohlenstoff als Ganzes mit dem Kupfer zu einem glänzend schwarzen Körper, welcher, mit Salpetersäure behandelt, Kohle lässt.

**K. Schwefelkohlenstoff-Schwefelkupfer.** — Kupferoxydsalze geben mit wässrigem Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium einen dunkelbraunen Niederschlag, im Ueberschusse des Calciumsalzes mit dunkelbrauner Farbe löslich, nach dem Trocknen schwarz, bei der Destillation zuerst Schwefelkohlenstoff, dann Schwefel entwickelnd und Halbschwefelkupfer lassend. **BERZELIUS.**

**L. Einfachschwefelphosphor-Halbschwefelkupfer.** — **a. Halbsaures.** —  $2\text{Cu}^2\text{S} \cdot \text{PS}$ . — Bleibt beim Glühen der Verbindung ( $2\text{Cu}^2\text{S} \cdot \text{PS}^3$ ) in einer Retorte als ein leberbraunes Pulver. — **b. Einfachsaures.** — Halbschwefelkupfer nimmt beim Erwärmen mit Einfachschwefelphosphor nichts auf; aber bei gelindem Glühen der folgenden Verbindung **M** in einer Retorte bleibt unter Entwicklung erst von  $\text{PS}$ , dann von einem schwefelreicheren Schwefelphosphor, ein leberbraunes Pulver  $= \text{Cu}^2\text{S} \cdot \text{PS}$ , welches beim Reiben heller wird, und welches beim Glühen an der Luft unter schwachem Leuchten (ohne Phosphorflamme) in schwefeligsäures Gas und eine schwarze oxydirte Masse verwandelt wird. — Dieselbe Verbindung entsteht beim Einwirken von  $\text{PS}$  auf in Ammoniak gelöstes Halbchlorkupfer. **BERZELIUS.**

**M. Einfachschwefelphosphor-Einfachschwefelkupfer.** Das aus Kupfervitriollösung durch Hydrothion gefällte Einfachschwefelkupfer, mit ausgekochtem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet, wird im Kugelapparat behandelt, wie bei Schwefelphosphor-Schwefelzink (III, 25) angegeben ist. Die Verbindung erfolgt unter so heftiger Wärmeentwicklung, dass der überschüssige Schwefelphosphor fast augenblicklich überdestillirt; der Rest desselben wird durch sehr gelindes Erwärmen verjagt. Erst nach dem Erkalten wird die Verbindung herausgenommen; sie hält einige härtere Körner von unverbundenem Schwefelkupfer beigemischt. — Schwarzbraun, nach dem Pulvern heller braun. — Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit Phosphorflamme und lässt ein hell leberbraunes Pulver. Zeigt bei der Destillation das bei **L, b** angeführte Verhalten. Löst sich nicht in verdünnter, aber ein wenig, mit dunkelgelber Farbe, in heisser concentrirter Salzsäure, daraus durch Wasser völlig in dunkelbraunen Flocken fällbar, so dass die Flüssigkeit kein Kupfer mehr hält. **BERZELIUS** (*Ann. Pharm.* 40, 252).

			BERZELIUS.
Cu	32	33,04	37,57
P	31,4	32,92	30,60
SS	32	33,54	30,16
CuS, PS	95,4	100,00	98,88

Da der untersuchten Verbindung etwas freies Schwefelkupfer beigelegt war, so wurde zu wenig Phosphor und zu viel Kupfer gefunden. BERZELIUS.

**N. Dreifachschwefelphosphor - Halbschwefelkupfer; halbsaures.** — Kupfersulfophosphit. — Aus der Lösung des Kupfervitriols in überschüssigem Ammoniak durch Natronschwefelleber gefälltes Zweifachschwefelkupfer wird nach dem Waschen und Trocknen im Vacuum in demselben Kugelapparat (III, 25) mit Einfachschwefelphosphor behandelt. Die Verbindung erfolgt ebenfalls unter starker Wärmeentwicklung; man verjagt den Ueberschuss des Einfachschwefelphosphors durch möglichst gehindertes Erwärmen, während Wasserstoffgas hindurchgeleitet wird. — Dunkelgelbes Pulver. — Es entwickelt in der Retorte bei anfangendem Glühen 2 At. Schwefel, und lässt die Verbindung  $\text{L}_2, a$  ( $2\text{Cu}^2\text{S}, \text{PS}$ ). Es lässt sich an der Luft anzünden, und verbrennt mit schwacher Phosphorflamme zu einer glänzenden, nach schwefeliger Säure riechenden Masse. BERZELIUS.

			BERZELIUS.
4 Cu	128	53,47	51,54
P	31,4	13,11	13,09
SS	80	33,42	35,17
$2\text{Cu}^2\text{S}, \text{PS}^3$	239,4	100,00	99,80

Der bei der Analyse erhaltene Ueberschuss von Schwefel rührt von etwas beigelegtem  $2\text{CuS}, \text{PS}^6$  her. BERZELIUS.

**O. Fünffachschwefelphosphor-Einfachschwefelkupfer.** — Kupfersulfophosphat. — a. **Achtelsaures.** — Bleibt bei gelindem Erhitzen des halbsauren als ein gelbes Pulver. BERZELIUS.

			BERZELIUS.
8 Cu	256	51,67	52,05
P	31,4	6,24	7,27
13 S	208	41,99	40,68
$8\text{CuS}, \text{PS}^5$	495,4	100,00	100,00

b. **Halbsaures.** —  $2\text{CuS}, \text{PS}^5$ . — Entsteht beim gelinden Erwärmen von 2 At.  $\text{CuS}, \text{PS}$  mit 4 At. Schwefel, wobei sich 1 At. PS verflüchtigt.  $2(\text{CuS}, \text{PS}) + 4\text{S} = 2\text{CuS}, \text{PS}^5 + \text{PS}$ . So wie aber die Hitze etwas zu hoch steigt, wird außer PS noch  $\text{PS}^5$  ausgetrieben, und es bleibt die Verbindung O, a. BERZELIUS (Ann. Pharm. 46, 278).

# Kupfer und Selen.

**A. Halb-Selenkupfer.** — Findet sich natürlich. — Durch Erhitzen des Kupfers mit Selen, wobei Feuerentwicklung statt hat; durch Glühen des Einfachselenkupfers in verschlossenen Gefäßen. — Dunkelstahlgrau, von dichten Brüche, weiß unter der Glühhitze schmelzend. — Verliert, lange an

der Luft erhitzt, nur einen Theil seines Selen, unter Verbreitung von Rettiggeruch und Rücklassung von grauem, spröden, leicht schmelzbaren Kupfer. BERZELIUS.

		BERZELIUS (aus Smaland).	
2 Cu	64	61,54	64
Se	40	38,46	40
Cu <sup>2</sup> Se	104	100,00	104

**B. Einfach-Selenkupfer.** — Durch Fällung des Kupfervitriols mittelst Hydroselengases. — Schwarze Flocken, die beim Trocknen dunkelgrau werden, und durch den Strich Metallglanz annehmen. — Verliert bei der Destillation die Hälfte des Selen. BERZELIUS.

**C. Selenigsaures Kupferoxydul.** — Durch Digestion des Kupferoxydulhydrats mit wässriger seleniger Säure. — Weisses, nicht in Wasser lösliches Pulver. BERZELIUS.

**D. Selenigsaures Kupferoxyd.** — a. *Basisch.* — Man schlägt den Kupfervitriol durch selenigsaures Ammoniak nieder, welches überschüssiges Ammoniak enthält. — Pistaciengrün, wird in der Hitze schwarz, verliert erst das Wasser, dann unter Aufschäumen alle Säure; nicht in Wasser, aber in Ammoniak löslich.

b. *Einfach.* — Beim Vermischen einer warmen wässrigen Lösung des Kupfervitriols mit zweifach-selenigsaurem Ammoniak entstehen voluminöse, käsige, gelbliche Flocken, die sich schnell (in der Kälte langsam) in kleine, seidenartige, grünblaue Krystalle verwandeln. Dieselben werden in der Hitze unter Verlust von Wasser leberbraun, worauf sie schmelzen, sich schwärzen, und dann unter Aufkochen alle Säure verlieren. Nicht in Wasser und wässriger seleniger Säure löslich. BERZELIUS.

**E. Selenisaures Kupferoxyd.** — Seine Krystalle sind mit denen des Kupfervitriols isomorph. MITSCHERLICH.

#### Kupfer und Iod.

**A. Halb-Iodkupfer.** — 1. Man erhitzt fein vertheiltes Kupfer mit Iod. — 2. Man fällt die Lösung des Halbchlorkupfers in Salzsäure durch Iodkalium. SARPHATI. Bei zu großem Ueberschuss der Salzsäure bleibt etwas Iodkupfer darin gelöst; bei zu wenig Salzsäure kann Halbchlorkupfer mit niedergefallen. BUCKNER (*Repert.* 78, 8). — 3. Man fällt ein gelöstes Kupferoxydsalz durch Iodkalium. Hierbei wird die Hälfte des Iods frei.  $2(\text{CuO}, \text{SO}^3) + 2\text{KJ} = 2(\text{KO}, \text{SO}^3) + \text{Cu}^2\text{J} + \text{J}$ . Daher ist der Niederschlag durch Waschen mit Weingeist vom anhängenden Iod zu befreien. BERTHELOT. — 4. Man fällt die Lösung des Kupfervitriols in einer hinreichenden Menge von wässriger schwefeliger Säure durch Iodkalium. DUFLOS (*Ann. Pharm.* 39, 258).  $2(\text{CuO}, \text{SO}^3) + \text{KJ} + \text{SO}^2 = \text{KO}, \text{SO}^3 + \text{Cu}^2\text{J}$ . — 5. Man fällt die wässrige Lösung von 1 At. Kupfervitriol und wenigstens 1 At. Eisenvitriol durch Iodkalium. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 13, 427).  $2(\text{CuO}, \text{SO}^3) + 2(\text{FeO}, \text{SO}^3)$

+ KJ = KO, SO<sub>4</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3SO<sub>3</sub> + Cu<sup>2</sup>J. — Nach SOUBEIRAN hält das durch Fällung erhaltene Halbiokkupfer, bei 40° getrocknet, 4 Proc. Wasser, ist also Cu<sup>2</sup>J, Aq oder Cu<sub>2</sub>O, HJ. — 6. BECQUEREL erhielt auf galvanischem Wege (I, 355) Oktaeder von Iodkupfer.

Das durch Fällung erhaltene Halbiokkupfer ist ein bräunlichweißes Pulver. — Beim Erhitzen entwickelt es 4 Proc. Wasser, und schmilzt in der Glühhitze zu einer braunen Masse, deren Pulver grün ist. SOUBEIRAN. Beim Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas wird es nur unvollständig zersetzt. H. ROSE (*Pogg.* 4, 110). Beim Glühen mit Braunstein zerfällt es in Ioddampf und Kupferoxyd. SOUBEIRAN. Mit Salpetersäure gibt es Ioddampf, Stickoxydgas und salpetersaures Kupferoxyd, und mit Vitriolöl Ioddampf, schwefelsaures Gas und schwefelsaures Kupferoxyd. SOUBEIRAN.  $Cu^2J + 4SO_3 = 2(CuO, SO_3) + J + 2SO_2$ . — Durch Kochen des Iodkupfers mit Wasser und Zink, Zinn oder Eisen erhält man metallisches Kupfer und gelöstes Iodmetall. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 14, 614). Wässrige fixe Alkalien bilden, unter Abscheidung von Kupferoxydul, Iodmetalle; auch kohlensaures Kali oder Natron, unter Freiwerden von Kohlensäure. Kohlensaurer Baryt, Strontian, Kalk oder Bittererde, so wie Alaunerde, wirken nicht zersetzend. BERTHEMOT. vgl. (I, 678, oben).

2 Cu	64	38,68
J	126	66,32
Cu <sup>2</sup> J	190	100,00

B. *Iodsaures Kupferoxyd*. — Iodsäure und iodsäures Natron geben mit dem Kupfervitriol erst über Nacht einen weißen Niederschlag. PLEISCHL. Iodsaures Natron fällt die Kupfersalze nur bei großer Concentration, mit blaugrüner Farbe. Das Salz lässt sich am besten durch Lösen des Kupferoxydhydrats in verdünnter Iodsäure darstellen. Es verliert bei 300° 7,07 Proc. Wasser; stärker in einer Retorte erhitzt, entwickelt es Sauerstoffgas mit Ioddampf, und lässt iodfreies Kupferoxyd. Es löst sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung, worauf Ammoniak Iodstickstoff fällt. Es löst sich in 303 Th. Wasser von 15°, in 154 kochendem, und leicht, mit dunkelblauer Farbe, in Ammoniak. RAMMELSBURG (*Pogg.* 44, 589).

C. *Ueberiodsaures Kupferoxyd*. — Das einfach-überiodsaure Natron gibt mit salpetersaurem Kupferoxyd einen, in verdünnter Salpetersäure löslichen, zeisiggrünen Niederschlag, der beim Erwärmen gelblich wird. BENCKISER (*Ann. Pharm.* 17, 360).

#### Kupfer und Brom.

A. *Halb-Bromkupfer*. — Das Kupfer vereinigt sich mit dem Brom nicht bei gewöhnlicher, aber bei höherer Temperatur. — 1. Gießt man in das zugeschmolzene Ende eines Glasrohrs Brom, und füllt den oberen Theil mit feinem Kupfer-



drath, so nimmt dieser beim Erhitzen bis zum dunkeln Glühen Brom unter lebhafter Feuerentwicklung auf. Das der Masse beigemengte Einfachbromkupfer entzieht man durch Wasser; beim Auflösen derselben in wässrigem Hydrobrom bleibt das etwa unverbunden gebliebene Kupfer zurück, und aus der Lösung wird durch Wasser das reinere Halbbromkupfer gefällt. Löwig. Auch kann man dünnes, aufgewundenes Kupferblech in einem Kolben erhitzen, auf dessen Boden sich etwas Brom befindet, und nach eingetretener Feuerentwicklung noch so lange Brom hinzutröpfeln, bis alles Kupfer verschwunden ist. So erhält man das Halbbromkupfer als eine geschmolzene Masse. BERTHEMOT (*Ann. Chim. Phys.* 44, 385; auch *J. Pharm.* 16, 651). — 2. Man glüht das Einfachbromkupfer. RAMMELSBERG. — Durch Fällung: weißes Pulver; nach dem Schmelzen: graubraune Masse, Löwig, grüngraue Masse, von krystallischem Bruche, in dünnen Blättchen durchscheinend, BERTHEMOT. Schmilzt in der Rothglühhitze; dabei nicht in verschlossenen Gefäßen, schwierig an der Luft verdampfend. Löwig. Lässt sich bei abgehaltener Luft stark erhitzen, ohne Zersetzung; entwickelt aber beim Glühen an der Luft Dämpfe, welche die Weingeistflamme grün färben, und lässt Kupferoxyd. Lässt beim Glühen unter Zusatz von Salpetersäure ebenfalls Kupferoxyd, BERTHEMOT. Löst sich in Salpetersäure unter Stickoxydentwicklung. Löwig. Löst sich in wässrigem Hydrobrom oder Hydrochlor ohne Zersetzung. Löst sich in Ammoniak, nicht in Wasser. Wird durch kochendes Vitriolöl und durch Essigsäure nicht zersetzt. BERTHEMOT.

	BERTHEMOT.		
2 Cu	64	44,94	44,7
Br	79,4	55,08	55,3
Cu <sup>2</sup> Br	143,4	100,00	100,0

**Hydrobrom-Halbbromkupfer** oder *saures Hydrobrom-Kupferoxydul*. — Das Halbbromkupfer liefert mit concentrirtem Hydrobrom eine farblose Lösung. Dieselbe gibt mit der Lösung des Eisenvitriols einen Niederschlag von metallischem Kupfer.  $\text{Cu}^2\text{Br} + 3(\text{FeO}, \text{SO}_3) = 2\text{Cu} + \text{FeBr} + \text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$ . Aus der Lösung des Einfachbromquecksilbers fällt sie Halbbromquecksilber, und aus der des Chlorgoldes oder Bromgoldes fällt sie metallisches Gold. Wasser schlägt aus ihr das Halbbromkupfer nieder. Löwig.

**B. Wässriges Einfachbromkupfer - Halbbromkupfer, oder Hydrobrom - Kupferoxyd - Oxydul.** — Das wässrige Einfachbromkupfer verwandelt sich bei langsamerem Abdampfen unter Verlust von Brom in eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche sich bei Wasserzusatz unter Fällung von Halbbromkupfer wieder grün färbt. Löwig.

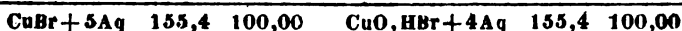
**C. Einfach-Bromkupfer.** — Durch Abdampfen der Lösung des Kupferoxyds in wässrigem Hydrobrom, und gelindes Schmelzen des Rückstandes. Löwig. Der Rückstand ist

eisenschwarz, wie Reifsblei. BERTHEMOT. Lässt man die Lösung im Vacuum über Vitriolöl verdunsten, so erhält man wasserfreie glänzende Krystalle, dem Iod ähnlich. RAMMELSBURG (*Pogg.* 55, 246). — Das Einfachbromkupfer entwickelt, nach BERTHEMOT noch vor dem Rothglühen, die Hälfte seines Broms, nach RAMMELSBURG 36,8 Procent, und lässt Halbbromkupfer.

Cu	32	28,99
Br	79,4	71,01
<hr/>		
CuBr	110,4	100,00

**Gewässertes Einfachbromkupfer** oder **Hydrobrom-Kupferoxyd**. — Die smaragdgrüne Lösung des Einfachbromkupfers in Wasser, oder des Kupferoxyds in wässrigem Hydrobrom, oder des Kupfers in einem Gemisch aus Hydrobrom und Salpetersäure wird beim Abdampfen braun und liefert gerade rechteckige Säulen (grüngelbe Nadeln, BERTHEMOT), in gelinder Hitze schmelzend, und unter Wasserverlust in trocknes Einfachbromkupfer übergehend. LÖWIG.

Berechnung nach LÖWIG.			Oder:		
Cu	32	20,59	CuO	40	25,74
Br	78,4	50,46	HBr	78,4	51,09
5 HO	45	28,95	4 HO	36	23,17



Das Einfachbromkupfer und die gewässerten Krystalle zerfließen an der Luft und lösen sich leicht in Wasser; die grüne Lösung wird durch Abdampfen, so wie durch Vitriolöl und durch Salze, sofern sich diese Wasser aneignen, gebraunt. LÖWIG.

**D. Kupferoxyd-Einfachbromkupfer** und **-basisches Hydrobrom-Kupferoxyd**. — Aus der wässrigen Lösung des Einfachbromkupfers fällt wenig Ammoniak die gewässerte Verbindung als ein blassgrünes Pulver, welches sich bei gelindem Erhitzen in die trockne Verbindung, und bei stärkerem, unter Entwicklung von Brom, in graues **Kupferoxyd-Halbbromkupfer** verwandelt. LÖWIG.

Wässriges Brom liefert mit Kupferoxyd einen nicht in Wasser löslichen olivengrünen Körper, welcher Pflanzenfarben nicht entfärbt, aber aus Ammoniak Stickgas entwickelt, durch die schwächsten Säuren, selbst Kohlensäure, unter Entwicklung von Brom zersetzt wird, und beim Erhitzen über 100° unter Entwicklung von Sauerstoffgas, Brom und Wasser in Kupferoxyd-Bromkupfer übergeht. Der olivengrüne Körper ist wahrscheinlich ein Gemenge von *unterbromigsaurem Kupferoxyd* und *Kupferoxyd-Einfachbromkupfer*. BALARD (*J. pr. Chem.* 4, 178).

**E. Bromsaures Kupferoxyd**. — *a. Sechstel*. — Man fällt die Lösung von b durch eine unzureichende Menge von Ammoniak. — Hellblauer Niederschlag, welcher bei 200° unter Verlust seines Wassers graugrün wird. RAMMELSBURG (*Pogg.* 55, 78).

			RAMMELSBERG.
6 CuO	240	53,52	53,01
BrO <sup>5</sup>	118,4	26,40	26,39
10 HO	90	20,08	20,60
6 CuO, BrO <sup>5</sup> + 10 Aq	448,4	100,00	100,00

b. *Einfach*. — Die Lösung des kohlensauren Kupferoxyds in wässriger Bromsäure liefert undeutliche blaugrüne Krystalle. Dieselben verwittern nicht an der Luft, aber im Vacuum über Vitriolöl zu einem grünweißen Pulver. Bei 180° verlieren sie unter anfangender dunkler Färbung den größten Theil des Wassers, und erst bei 200° alles, wobei aber zugleich Brom entweicht. Beim Glühen bleibt ein, 25 bis 28 Proc. betragendes, Gemenge von Kupferoxyd und Kupferoxyd-Bromkupfer, welches sich durch Wasser nicht ausziehen lässt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 92).

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
CuO	40	19,67	19,73
BrO <sup>5</sup>	118,4	58,21	56,06
5 HO	45	22,12	
CuO, BrO <sup>5</sup> + 5 Aq	203,4	100,00	

#### Kupfer und Chlor.

A. *Halb-Chlorkupfer*. — *BOYLE's Resina Cupri*. — 1. Kupferfeile und Kupferblättchen verbrennen bei gewöhnlicher Temperatur im Chlorgase, unter rothem Glühen, zu Halb- und Einfach-Chlorkupfer. J. DAVY (*Schw.* 10, 312). Das aus kohlensaurem Kupferoxyd durch Wasserstoffgas reducirte verbrennt im Chlor bei gewöhnlicher Temperatur mit weißer Flamme. OSANN. — 2. Kupfer gibt beim Erhitzen mit Einfachchlorquecksilber Quecksilberdampf und Halbchlorkupfer. BOYLE. Am besten 1 Th. Kupfer auf 2 Sublimat. J. DAVY. Genauer 64 Th. (2 At.) Kupfer auf 136 Th. (1 At.) Sublimat. — 3. Eine Kupferplatte bedeckt sich unter Salzsäure in einer lufthaltenden Flasche mit weißen Tetraedern von Halbchlorkupfer. PROUST. — 4. Man schüttelt Kupferfeile mit salzsaurem Kupferoxyd in einem verschlossenen Gefäße. PROUST.  $\text{CuCl} + \text{Cu} = \text{Cu}^2\text{Cl}$ . — 5. Man fällt schwefel-, salz-, salpeter- oder essig-saures Kupferoxyd durch wässriges Einfachchlorzinn, oder behandelt Kupferoxydhydrat oder kohlensaures Kupferoxyd mit Einfachchlorzinn, in wässriger Salzsäure gelöst. PROUST.  $2\text{CuCl} + \text{SnCl} = \text{Cu}^2\text{Cl} + \text{SnCl}^2$ . — 6. Man behandelt salzsaures Kupferoxyd mit Phosphor, Aether, Zucker u. s. w. — 7. Man glüht in einer Retorte längere Zeit das Einfachchlorkupfer, und befreit den Rückstand durch mehrtägiges Hinstellen mit Wasser in einer verschlossenen Retorte, und Abgießen der erhaltenen Lösung vom unzersetzt gebliebenen Einfachchlorkupfer. PROUST. — 8. Man schüttelt gepulvertes Kupferoxydul mit Salzsäure bei abgehaltener Luft. PROUST, CHENEVIX.

Erscheint, durch Fällung erhalten, als ein weißes Krystallpulver, welches sich im Sonnenlichte schmutzig violett und schwarzblau färbt. PROUST. Krystallisirt aus der Lösung

in heißer concentrirter Salzsäure in weissen Tetraedern, PROUST, die im Lichte bläulich werden, MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 449). In olivengrünen Säulen. J. DAVY. Schmilzt etwas unter der Glühhitze, und gesteht bei langsamem Erkalten zu einer durchscheinenden hellgelben (grauweissen, PROUST), etwas krystallischen, bei schnellerem zu einer dunkelbraunen Masse von verworrenem Gefüge. J. DAVY. Spec. Gew. des geschmolzenen 3.6777 KARSTEN. Da es durch Schmelzen des Einfachchlorkupfers erhalten wurde, konnte es noch etwas von diesem enthalten. Gm. Verdampft nicht bei einer sehr hohen Temperatur in verschlossenen Gefäßen, zerstreut sich, an der Luft erhitzt, in weissen Dämpfen. J. DAVY.

J. DAVY. Oder:				BERZELIUS.		GAY-LUSSAC.
2Cu	64	64,88	64	Cu <sup>2</sup> O	72	78,58
Cl	85,4	85,62	36	Cl—O	27,4	72,97
Cu <sup>2</sup> Cl				99,4		100,00
	99,4	100,00	100		99,4	100,00

Wird beim Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas in Metall und salzsaures Gas verwandelt; von Phosphorwasserstoffgas in Sechstelphosphorkupfer und salzsaures Gas. H. ROSE (*Pogg.* 4, 110; 6, 205). Gibt mit Eisenfeile unter Wasser Kupfer und sich lösendes Einfachchloreisen. PROUST. Aus seiner salzsauren Lösung fällt Eisenvitriol Kupfer. PROUST. — Wird durch Kochen mit Wasser gelb, doch ist die Zersetzung nur eine theilweise. PROUST. Liefert mit schmelzendem Kalihydrat oder wässrigem Kali Kupferoxydul und Chlorkalium. PROUST. — Wird im trocknen Zustande an der Luft langsam grün und feucht; im feuchten Zustande verwandelt es sich schnell in eine grüne Masse. PROUST. Bildet mit Salpetersäure unter heftiger Entwicklung von Wärme und von Stickoxyd eine erst violette, dann blaue Lösung. PROUST. Das Gemenge von Halbchlorkupfer mit Vitriolöl färbt sich beim Darüberschichten von etwas rauchender Salpetersäure schwach violett. Gm. Die salzsaure Lösung des Halbchlorkupfers färbt Molybdänsäure blau, entfärbt frischgefalltes Berlinerblau, fällt aus Sublimatlösung Kalomel und aus Goldlösung Gold. PROUST. — Das Halbchlorkupfer löst sich nicht in Wasser und verdünnter Schwefelsäure; es löst sich ohne Farbe in concentrirter Salzsäure, in wässrigem Ammoniak und in Kochsalzlösung.

**Wässriges salzsaures Halbchlorkupfer oder saures salzsaures Kupferoxydul.** — Man löst Halbchlorkupfer in concentrirter Salzsäure; oder schüttelt dieselbe in einem verschlossenen Gefäße mit Kupferoxydul oder einem Gemenge von Kupferoxyd und überschüssigem Kupfer; oder man schüttelt salzsaures Kupferoxyd. mit Salzsäure stark übersättigt, mit Kupferfeile; oder setzt dasselbe, mit Aether versetzt, dem Sonnenlichte aus. — Die farblose Flüssigkeit setzt, in der Wärme bereitet, beim Erkalten Krystalle von Halbchlorkupfer ab. Größere Mengen von Wasser schlagen aus ihr das

meiste Halbchlorkupfer als weißes Pulver nieder. PROUST (*Scher. J.* 8, 490; und *A. Gehl.* 8, 578). Kleinere Mengen von Ammoniak erzeugen durchsichtige Würfel von Halbchlorkupfer-Salmiak, die sich in mehr Ammoniak zu einer farblosen, sich an der Luft bläuenden Flüssigkeit lösen. Rauchende Salpetersäure färbt die Lösung dunkel grünbraun, dann unter Salpetergasentwicklung gelb. GM.

B. *Kupferoxyd-Halbchlorkupfer*. —  $\text{Cu}^2\text{Cl}, 3\text{CuO}$ . -- Bleibt beim Erhitzen von Kupferoxyd-Einfachchlorkupfer ( $\text{CuCl}, 3\text{CuO}$ ). PROUST.

C. *Wässriges Halb- und Einfach-Chlorkupfer*, oder *salzsaures Kupferoxydoxydul*. — Durch Aussetzen des sauren salzsauren Kupferoxyduls an die Luft; durch Mischen desselben mit salzsaurem Kupferoxyd; durch Schütteln des letzteren mit wenig Kupferfeile. — Dunkelbraune Flüssigkeit. PROUST.

D. *Einfach-Chlorkupfer*. — 1. Beim Verbrennen des Kupfers im Chlorgase. — 2. Halbchlorkupfer verwandelt sich im Chlorgase langsam in Einfachchlorkupfer. — 3. Durch Erhitzen des einfach-salzsauren Kupferoxyds bis etwas über  $200^\circ$ .

Nach (1) gebildet, braunes Sublimat, nach (3) braungelbes Pulver. Schmelzbar. Schmeckt ätzend metallisch. — Schmilzt beim Glühen unter Entwicklung der Hälfte seines Chlors zu Halbchlorkupfer. Liefert, in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erwärmt, salzsaures Gas und Drittelphosphorkupfer. Gibt beim Schmelzen mit Phosphor Chlorphosphor und Phosphorkupfer. H. ROSE (*Pogg.* 27, 117). — Wird in der Kälte durch den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure nicht zersetzt. H. ROSE (*Pogg.* 38, 121). Wird durch Vitriolöl in der Kälte nicht zersetzt, aber in der Wärme völlig unter Entwicklung von Salzsäure. A. VOGEL. — Aus der wässrigen Lösung fällt Phosphor Halbchlorkupfer unter Bildung von Phosphorsäure, BOECK; Quecksilber unter Bildung von Halbschlorquecksilber, BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 51, 247); Silber unter Bildung von erst schwarzem, dann weißem Chlorsilber, WETZLAR (*Schw.* 52, 475); und Einfachchlorzinn unter Bildung von Zweifachchlorzinn. Auch beim Kochen der wässrigen Lösung mit Zucker fällt Halbchlorkupfer nieder, von welchem ein Theil in der gebildeten Salzsäure gelöst bleibt, A. VOGEL; und die Lösung des Einfachchlorkupfers in Aether entfärbt sich im Sonnenlicht, und lässt bei Wasserzusatz Halbchlorkupfer fallen. GEHLEN (*A. Gehl.* 8, 570). In einem Strom von ölbildendem Gas erhitzt, gibt das Einfachchlorkupfer ein Gemenge von Kupfer und Halbchlorkupfer. WÖHLER. Das Genauere s. beim ölbildenden Gase.

J. DAVY. Oder:				GAY- LUSAC.			
Cu	38	47,48	47	CuO	40	59,35	59,79
Cl	35,4	52,52	52	Cl—O	27,4	40,65	40,81
CuCl	67,4	100,00	100		67,4	100,00	100,00

**Gewässertes Einfachchlorkupfer oder einfach-salzsaures Kupferoxyd.** — 1. Das Einfachchlorkupfer wird an der Luft grün und zerfließt endlich zu einer grünen Flüssigkeit. — 2. Man setzt Kupfer unter Salzsäure längere Zeit der Luft aus. Das sich zuerst bildende Halbchlorkupfer und viertelsalzsaure Kupferoxyd geht bei hinlänglicher Luft und Salzsäure in eine grüne Lösung des Einfachchlorkupfers über. — 3. Man löst Kupfer in Salpetersalzsäure. — 4. Man löst Kupferoxyd oder kohlen-saures Kupferoxyd in Salzsäure. Die Lösung des Kupferoxyds in concentrirter Salzsäure erfolgt unter starker Wärmeentwicklung. — Die smaragdgrüne Lösung, abgedampft und erkältet, liefert grüne rechtwinklig 4seitige Säulen. Dieselben schmelzen bei gelinder Wärme, und werden unter Wasserverlust zu trockenem Einfachchlorkupfer. PROUST. Sie werden bei 100° braun, unter Entwicklung des meisten Wassers; aber erst bei einer viel höhern Temperatur verlieren sie alles, 21,53 Proc. betragend. GRAHAM (Ann. Pharm. 29, 31). Auch kaltes Vitriolöl verwandelt sie durch Wasserentziehung in braunes trocknes Einfachchlorkupfer, ohne dieses zu lösen, oder zu zersetzen. A. VOGL. Die Krystalle zerfließen an der Luft.

	GRAHAM.			Oder:	PROUST.		
Cu	32	37,47	} 78,47	CuO	40	46,84	40
Cl	35,4	41,45		Cl—O	27,4	32,08	24
2HO	18	21,08	21,53	2HO	18	21,08	36
CuCl, 2Aq	85,4	100,00	100,00		85,4	100,00	100

Die Lösung des Einfachchlorkupfers in wenig Wasser ist smaragdgrün, die in viel Wasser blauschwarz. Die concentrirte Lösung wird durch concentrirte Salzsäure gelb. Sie geseht mit Vitriolöl zu einer gelbbraunen Masse. Schriftzüge mit der Lösung auf Papier werden bei jedesmaligem Erwärmen gelb.

Das Einfachchlorkupfer löst sich auch in Weingeist und Aether.

**E. Kupferoxyd-Einfachchlorkupfer.** — a.  $\text{CuCl}, 2\text{CuO}$ . — Man fällt durch so wenig Kali das einfach-salzsaure Kupferoxyd, dass ein Theil des letzteren unzersetzt bleibt, und erhitzt den gewaschenen und getrockneten blaugrünen Niederschlag, welcher die gewässerte Verbindung ist, bis zur Verjagung des Wassers, wobei sie erst in ein braunes, dann in ein schwarzes Pulver übergeht. KANE (Ann. Chim. Phys. 72, 277).

	KANE.		
3 Cu	96	65,13	68,78
Cl	85,4	24,01	23,59
2 O	16	10,86	10,77
CuCl, 2CuO	147,4	100,00	95,14

a. **Einfach-gewässert.** —  $\text{CuCl}, 2\text{CuO} + \text{Aq}$ . — Bleibt, wenn man die dreifach-gewässerte Verbindung  $\beta$  längere Zeit bei 138° erhält, als schokoladenbraunes Pulver. —

d. **Dreifach-gewässert.** —  $\text{CuCl}, 2\text{CuO} + 3\text{Aq}$ . — Die trockne Verbindung wird beim Befeuchten mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung schön grün, lebhafter als das Braun-

schweiger Grün. Geht bei  $138^{\circ}$  unter Verlust von 14,08 Proc. Wasser in  $\alpha$ , und bei  $260^{\circ}$  unter Verlust von 16,83 Wasser in die trockne Verbindung über. —  $\gamma$ . Vierfachgewässert. — Der oben erwähnte blassgrüne Niederschlag. Blasser grün, als Braunschweiger Grün. Verliert beim Glühen 21,51 Proc. Wasser, und nimmt dann, befeuchtet und bei  $38^{\circ}$  getrocknet, wieder 16,78 Proc. Wasser auf. KANE.

	At.	$\alpha$	KANE.	At.	$\beta$	KANE.
CuCl, 2CuO	1	147,4	94,24	1	147,4	84,52
HO	1	9	5,76	8	27	15,49
		156,4	100,00		174,4	100,00
	At.	$\gamma$	KANE.			
CuCl, 2CuO	1	147,4	80,37			
HO	4	36	19,63			
		183,4	100,00			

b. CuCl, 3CuO. — Durch gelindes Erhitzen der gewässerten Verbindung. Braun. Verwandelt sich beim Glühen unter Sauerstoffgasentwicklung in Kupferoxyd-Halbchlorkupfer. PROUST.  $\text{CuCl}, 3\text{CuO} = \text{Cu}^2\text{Cl}, 2\text{CuO} + \text{O}$ .

*Gewässertes Kupferoxyd-Einfachchlorkupfer*, oder *viertel-salzsäures Kupferoxyd*. — Findet sich in der Natur als *Salzkupfererz* oder *Atakamit*. — Wird im Großen nach (4) dargestellt, als *Braunschweiger Grün*, welches als Oelfarbe dem Sonnenlicht widersteht. — 1. Die trockne Verbindung geht beim Befeuchten mit Wasser wieder in die gewässerte über. PROUST. — 2. Feuchtes Halbchlorkupfer verwandelt sich an der Luft in ein grünes Gemenge von, durch Wasser anzuziehendem, gewässerten Einfachchlorkupfer und gewässertem Kupferoxyd-Einfachchlorkupfer. PROUST.  $3\text{Cu}^2\text{Cl} + 3\text{O} = 2\text{CuCl} + \text{CuCl}, 3\text{CuO}$ . — 3. Man digerirt das wässrige einfach-salzsäure Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat; oder vermischt dasselbe mit wenig Alkali. PROUST. Jedoch mit einer zur Fällung des gelösten Salzes hinreichenden Menge. KANE. — 4. Man befeuchtet der Luft dargebotenes Kupferblech wiederholt mit wässriger Salzsäure oder mit wässriger Salmiaklösung, und wäscht aus. — Das künstliche Salz ist ein blassgrünes Pulver. Es verwandelt sich bei schwachem Erhitzen unter Wasserverlust in die schwarze trockne Verbindung. Bräunt sich mit kaltem Vitriolöl durch Ausscheidung von Einfachchlorkupfer, und entwickelt beim Erhitzen Salzsäure. A. VOGEL. Löst sich nicht in Wasser, leicht in Säuren.

Der Atakamit zeigt Krystalle des 2 u. 3gliedrigen Systems; Fig. 47 u. 61 mit  $y$ - und  $l$ -Flächen;  $u^1:u = 119^{\circ} 45'$ ; spaltbar nach  $t$  und  $y$ , weniger nach  $p$  und  $u$ . Von 4,4 spec. Gew. und der Härte des Kalkspaths; durchscheinend; smaragd-, gras- oder schwarz-grün. — Färbt die Löthrohrflamme blau, mit grünem Saume, und liefert unter Schmelzung ein, mit Schlacke umgebenes, Kupferkorn. BERZELIUS.

			Oder:		J. DAVY.	natürl.
CuCl	67,4	30,17	4CuO	160	71,62	73,0
3CuO	120	53,72	HCl	36,4	16,29	16,3
4HO	36	16,11	3HO	27	12,09	12,3
CuCl, 3CuO + 4Aq	223,4	100,00	4CuO, HCl + 3Aq	223,4	100,00	100,0

Oder:

			BERZELIUS. KLAPROTH.		PROUST.	
			künstl.	natürl.	natürliches	
4 CuO	160	21,7	71,62	73,0	70,5 bis	76,59
Cl—O	27,4	12,1	12,27	10,1	11,4	10,64
4 HO	36	16,2	16,11	16,9	18,1	12,77
	223,4	100,0	100,00	100,0	100,0	100,00

Hievon unterscheidet sich ein von BERTHIER (*Ann. Mines* 3. Ser. 7, 542) untersuchtes Erz von Cobija durch größeren Wassergehalt:

			BERTHIER.		
Cu		32	18,26	18,33	
Cl		35,4	14,66	14,92	
3 CuO		120	49,71	50,00	
6 HO		54	22,37	21,75	
CuCl, 3CuO + 6Aq	241,4	100,00	100,00		

c. CuCl, 4CuO. — Bleibt im gewässerten Zustande als blaugrünes Pulver, wenn man  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit Wasser behandelt; wird durch Entwässerung in der Hitze schokoladenbraun, und nimmt dann an der Luft einen Theil des verlorenen Wassers wieder auf. KANE.

Trocken.			Gewässert.			KANE.
5 Cu	160	70,36	5 Cu	160	56,86	56,81
Cl	35,4	15,57	Cl	35,4	12,58	
4 O	32	14,07	4 O	32	11,37	
			6 HO	54	19,19	19,32
CuCl, 4CuO	227,4	100,00	+ 6Aq	281,4	100,00	

F. *Unterchlorigsaures Kupferoxyd.* — Lässt sich nicht durch Fällen des Kupfervitriols mittelst unterchlorigsauren Kalks erhalten, sofern sich hier dasselbe Verhalten zeigt, wie beim Zink (III, 30). — Man löst Kupferoxydhydrat in wässriger unterchloriger Säure. Die Lösung entwickelt bei der Destillation unterchlorige Säure und wahrscheinlich etwas Sauerstoffgas, und lässt ein schön grünes Oxychlorret, welches durch überschüssiges Oxyd unter Entwicklung von Sauerstoffgas und Chlorgas in ein unlösliches Oxychlorret verwandelt wird. BALARD. — Das Kupferoxyd löst sich leicht in wässrigem Chlor, CHENEVIX; die gesättigte Lösung hält gleiche Atome Kupferoxyd und Chlor [ $\text{CuCl} + \text{CuO}, \text{ClO}$ ] und entfärbt selbst nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen den Indig, GROUVELLE; sie liefert bei der Destillation unterchlorige Säure, BALARD.

G. *Chlorsaures Kupferoxyd.* — Wässrige Chlorsäure löst das Kupferoxyd leicht mit grünblauer Farbe; aus der Auflösung schiessen grüne Krystalle an, welche säuerlich reagieren, auf glühenden Kohlen eine grüne Flamme geben und an der Luft zerfließen. VAUQUELIN.

H. *Ueberchlorsaures Kupferoxyd.* — Die Lösung des Kupferoxyds in wässriger Ueberchlorsäure, in der Darre verdunstet, liefert große blaue, lackmusröthende, zerfließliche Krystalle. Mit der Lösung getränktes Papier verpufft nach dem Trocknen auf glühenden Kohlen mit lebhaftem Sprühen, blauem Lichte und grüner Flamme. Auch in Weingeist löslich. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 306).



## Kupfer und Fluor.

A. *Halb-Fluorkupfer*. — Kupferoxydulhydrat, mit überschüssiger wässriger Flusssäure übergossen, wird augenblicklich zu rothem Halbfluorkupfer, welches auf einem Filter gesammelt, schnell mit Weingeist gewaschen, ausgepresst und getrocknet wird. — Roth; schmilzt in der Hitze und erscheint während des Flusses schwarz, wird aber beim Erkalten wieder scharlachroth. — Im trocknen Zustande luftbeständig; im feuchten wird es an der Luft zuerst zu einem gelben Gemenge von Einfach-Fluorkupfer und Kupferoxydulhydrat [ $2\text{Cu}^2\text{F} + \text{O} = 2\text{CuF} + \text{Cu}^2\text{O}$ ], dann zu grünem Kupferoxyd-Einfachfluorkupfer [ $2\text{CuF} + \text{Cu}^2\text{O} + \text{O} = 2(\text{CuF} + \text{CuO})$ ]. — Weder in Wasser, noch in überschüssiger Flusssäure löslich, dagegen in concentrirter Salzsäure mit schwarzer Farbe, daraus durch Wasser als ein erst weißes, dann rosenroth werdendes Pulver fällbar. BERZELIUS (Pogg. 1, 28).

B. *Einfach-Fluorkupfer und einfach-flusssaures Kupferoxyd*. — Man löst reines oder kohlen-saures Kupferoxyd (metallisches Kupfer löst sich nicht merklich) in überschüssiger wässriger Flusssäure und dampft die blaue Lösung ab; im Verhältnisse, als die überschüssige Säure fortgeht, setzen sich kleine, hellblaue Krystalle ab. SCHEELE, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, BERZELIUS. Bei soviel kohlen-saurem Kupferoxyd, dass die Säure größtentheils neutralisirt wird, scheidet sich die Verbindung schon während der Digestion ab; bei noch mehr kohlen-saurem Kupferoxyd entsteht die basische Verbindung C. BERZELIUS. — Die schwer in kaltem Wasser löslichen Krystalle zerfallen bei der Behandlung mit heissem Wasser in eine saure Lösung und in die zurückbleibende basische Verbindung C. Die Krystalle lassen beim Erhitzen mit Vitriölöl 116 Proc. schwefelsaures Kupferoxyd, und entwickeln beim Glühen mit überschüssigem Bleioxyd 26,3 Proc. Wasser. BERZELIUS. — Das Einfachfluorkupfer vereinigt sich mit Fluoralkalimetallen zu schwach gefärbten Verbindungen. BERZELIUS. vgl. UNVERDORPEN (N. Tr. 9, 1, 34).

Krystallisirte.		BERZELIUS.	Oder:	BERZELIUS.	
Cu	32	46,58	CuO	40	58,33
F	18,7	27,22	HF	19,7	26,67
2HO	18	26,20	HO	9	13,10
CuF, 2HO		68,7	100,00		
			CuO, HF + Aq		68,7 100,00

C. *Gewässertes Kupferoxyd-Einfachfluorkupfer, oder halb-flusssaures Kupferoxyd*. — 1. Man digerirt wässrige Flusssäure mit überschüssigem kohlen-sauren Kupferoxyd. — 2. Man zersetzt B. durch kochendes Wasser. — Blassgrünes Pulver, nicht in Wasser löslich. BERZELIUS.

			BERZELIUS.	Oder:		
CuF	50,7	50,85		2 CuO	80	80,24
CuO	40	40,12		HF	19,7	19,76
HO	9	9,08	9,9			
<hr/>						
CuF, CuO + Aq	99,7	100,00		2 CuO, HF	99,7	100,00

**D. Fluorboren-Fluorkupfer.** —  $\text{CuF}, \text{BF}_3$ . — Man fällt das Barytsalz durch Kupfervitriol. Das bis zur Syrupdicke abgedampfte Filtrat geseht beim Erkalten zu einer hellblauen, an der Luft schnell feucht werdenden, aus Nadeln bestehenden Masse. **BERZELIUS.**

### Kupfer und Stickstoff.

**A. Stickstoff-Kupfer.** — a. *Mit sehr überschüssigem Kupfer?* — Kupferdrath, in einer Porcellanröhre in einem Strom von Ammoniakgas gegläht, nimmt an Gewicht weder zu noch ab, wird aber sehr spröde und gelb oder gelbweiss. **TRÉNARD.** Es nimmt dabei um  $\frac{1}{300}$  bis  $\frac{1}{275}$  an absolutem Gewicht zu, und sein spec. Gew. sinkt in ersterem Falle auf 8,888, in letzterem auf 7,792. Das so erhaltene spröde Kupfer entwickelt beim Schmelzen in einer Porcellanretorte kein Gas, aber zwischen ihm und der Retorte zeigt sich eine gelbbraune Substanz. **SAVART** (*Ann. Chim. Phys.* 37, 326). — Das spec. Gew. des Kupfers sinkt auf 5,5; das Kupfer wird dabei schleifriger und poröser, nimmt ein krystallinisches Ansehen an, und färbt sich verschiedenartig, grau, gelb, grünlich, orange, rosenroth oder purpurroth; dennoch hält es nur wenig fremde Stoffe; wahrscheinlich hatte es während der Arbeit viel Stickstoff aufgenommen, der sich aber bald wieder entwickelte, so dass die Kupfertheile in einem grossen Abstände von einander zurückblieben. **DUPREZ** (*Ann. Chim. Phys.* 42, 122). — Wenn man trocknes Ammoniakgas über glühenden Kupferdrath leitet, oder durch Wasser, um das unzersetzt gebliebene Ammoniakgas zu absorbiren, so hält das Gemenge in 100 Maasscn nicht 75 M. Wasserstoffgas auf 25 Stickgas, wie dieses durch Zersetzung des Ammoniakgases entstehen müsste, sondern 86 M. Wasserstoffgas auf 14 Stickgas, also muss ein Theil des Stickstoffs beim Kupfer geblieben sein. **PFÄFF** (*Pogg.* 42, 164). — Leitet man über pulveriges Kupfer (bei möglichst niedriger Temperatur aus Kupferoxyd durch Wasserstoffgas reducirt) trocknes Ammoniakgas bei einer zur Zersetzung desselben eben hinreichenden Hitze, so enthält das zersetzte Gasgemenge auf 3 Th. Wasserstoff 14,1 Th. Stickstoff (also fehlt kein Stickstoff; im Gegentheil zeigt sich ein Ueberschuss, 0,1 Th. betragend, wohl von beigemengter Luft abzuleiten). Kupfer, in Ammoniakgas längere Zeit in Fluss erhalten; behält seine Eigenschaften. **SCHNÖRRER** (*Ann. Pharm.* 87, 131). vgl. **KASTNER** (*Kastn. Arch.* 12, 455).

b. *Etwas stickstoffreicher?* — Verfährt man, wie bei der Bereitung des Stickstoffzinks (III, 31), und hält den Salmiak immer überschüssig, damit sich nicht zugleich rothes metallisches Kupfer absetze, so färbt sich die Flüssigkeit blau, und am negativen Pole wächst Stickstoffkupfer als ein schokoladefarbiges Gerinnsel, welches nach dem Waschen und Trocknen 5,9 spec. Gew. zeigt, und von welchem 10 Gran beim Erhitzen 0,214 Cubikzoll reines Stickgas entwickeln, während rothes metallisches Kupfer bleibt. **GROVE** (*Phil. Mag. J.* 19, 100; auch *Pogg.* 54, 101).

c. *Sechstel.* — In einer Glasröhre im Leinölbade auf 250° erwärmtes Kupferoxyd (durch Fällen des Kupfervitriols mittelst Kali's in der Siedhitze erhalten) verwandelt sich beim Durchleiten von trockenem Ammoniakgas unter Entwicklung von Wärme und Stickgas und Bildung von Wasser in ein grünes Pulver. Bei zu hoher Temperatur erhält man statt des grünen Pulvers metallisches Kupfer. Durch Glühen des salpetersauren Kupferoxyds erhaltenes Oxyd wird erst bei einer höheren Temperatur in Stickstoffkupfer verwandelt, dem eine grössere Menge von unzersetztem Oxyd beigemengt bleibt. Wendet man Kupferoxydhydrat oder kohlenamures

Kupferoxyd an, so darf man anfangs nur auf 180° erhitzen, kann jedoch, wenn sich kein Wasser mehr erzeugt, die Hitze bis zum Sieden des Leinöls steigern. Erhitzt man gleich anfangs auf 250°, so steigt die Hitze durch die Wärme, die das Ammoniak erzeugt, bis zu dem Punkte, dass das Stickstoffkupfer mit dem Oxyd unter Entwicklung von Wasser, Stickgas und Stickoxydgas in ein Gemenge von Kupfer und Kupferoxydul verwandelt wird. Bildet sich nach 8stündigem Durchleiten des Ammoniakgases kein Wasser mehr, so wird das grüne Pulver durcheinander geschüttelt, wieder 3 Stunden lang mit Ammoniakgas behandelt, wieder durchgeschüttelt, wieder dem Ammoniakgase ausgesetzt, mitunter auch in der Reibschale zerrieben u. s. w. Um 20 Gramm Stickstoffkupfer zu erhalten, ist 120stündiges Durchleiten von Ammoniakgas nöthig. SCHRÖTTER. — Um das so erhaltene grüne Pulver von noch beigemengtem Kupferoxydul zu befreien, digerire man es wiederholt mit einem Gemisch von wässrigem ätzenden und kohlensauren Ammoniak, wasche und trockne; hierbei geht die olivengrüne Farbe des Pulvers in die dunkelgraue über. BERZELIUS (Jahresber. 21, 88).

Zartes grünschwarzes (dunkelgraues, BERZELIUS) Pulver. SCHRÖTTER.

SCHRÖTTER.						
			a	b	c	d
6 Cu	192	98,2	90,965	90,985	88,433	92,76
N	14	6,8	7,041	6,516	6,516	7,24
H			0,111	NH <sup>3</sup> 0,636	0,636	
					CuO 9,415	

Cu<sup>6</sup>N 206 100,0 98,117 98,117 100,000 100,00  
 a ist das Mittel aus mehreren Analysen; das Fehlende ist als Sauerstoff zu betrachten, welcher als unzersetztes Kupferoxyd dem Stickstoffkupfer beigemengt blieb. Der Wasserstoff war dem Stickstoffkupfer wahrscheinlich als Ammoniak beigemengt, welches fest anzuhängen scheint; denn wenn man das Stickstoffkupfer längere Zeit einer dem Zersetzungspunkte nahen Hitze aussetzt, und dann kohlensaures Gas darüber leitet, entwickelt es noch Ammoniak. — b ist daher die Analyse a, bei welcher der Wasserstoff als Ammoniak berechnet wurde. SCHRÖTTER. — Wird zugleich das Fehlende (= 1,883) als Sauerstoff angenommen, und als Kupferoxyd berechnet, so ergibt sich die Berechnung c, und wenn man endlich das Ammoniak und Kupferoxyd als unwesentlich weglässt, so bleibt unter d die procentische Zusammensetzung des reinen Stickstoffkupfers. Gm.

Die Bildung des Stickstoffkupfers erfolgt nach folgender Formel:  $6\text{CuO} + 2\text{NH}_3 = \text{Cu}_6\text{N} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{N}$ . Hiernach müssten 240 Th. (6 At.) Kupferoxyd 206 Th. (1 At.) Stickstoffkupfer, 54 Th. (6 At.) Wasser und 14 Th. (1 At.) Stickgas liefern. Nach dem Mittel von 3 Versuchen wurden von 240 Th. Kupferoxyd 216,65 Th. Stickstoffkupfer, 87,08 Th. Wasser und 12,04 Th. Stickgas erhalten; die Abweichung ist daraus zu erklären, dass ein Theil des Kupferoxyds unzersetzt blieb. SCHRÖTTER.

Das Stickstoffkupfer zerfällt an der Luft bei ungefähr 300° unter lebhaftem rothen Erglimmen in Stickgas und metallisches Kupfer. In Sauerstoffgas ist eine niedrigere Temperatur, in kohlensaurem oder Stick-Gas eine höhere als 300° zur Zersetzung nöthig. Ist das Stickstoffkupfer mit Kupferoxyd verunreinigt, so mengt sich dem Stickgas etwas Stickoxydgas bei. Stofs oder Reibung bewirkt keine Zersetzung. SCHRÖTTER. Das durch Ammoniak gereinigte zersetzt

sich schon bei einer schwächeren Erhitzung, mit einer kleinen Verpuffung, durch die es größtentheils aus dem Rohr geschleudert wird. **BERZELIUS.** — Das Stickstoffkupfer erhitzt sich stark in Chlorgas unter Bildung von Einfachchlorkupfer und Stickgas, und in salzsaurem Gas unter Bildung von Einfachchlorkupfer und Salmiak. [Das salzsaure Gas möchte Halbechlorkupfer bilden:  $\text{Cu}^{\text{N}} + 4\text{HCl} = 3\text{Cu}^2\text{Cl} + \text{NH}^3, \text{HCl}$ .] Salpetersäure wirkt heftig oxydierend ein. Schwefelsäure entwickelt rasch Stickgas, während metallisches Kupfer bleibt. Eben so wirken andere nicht oxydierende Säuren, um so langsamer, je verdünnter sie sind. **SCHRÖTTER** (*Ann. Pharm.* 37, 186). Verdünnte Säuren bilden Ammoniak und Kupferoxydsalz. **BERZELIUS.**

**B. Salpetrigsaures Kupferoxyd.** — Durch Fällen des salpetrigsauren Bleioxyds mittelst Kupfervitriols und Filtriren erhält man eine grüne Flüssigkeit, die sich an der Luft, besonders beim Erwärmen, zu salpetersaurem Kupferoxyd oxydirt. **BERZELIUS.**

**C. Salpetersaures Kupferoxyd.** — a. *Drittel.* — 1. Durch Erhitzen von b bis zu einem gewissen Punkte, und Hinwegnehmen des unzersetzt gebliebenen Salzes b durch Wasser. **PROUST.** — 2. Man versetzt die wässrige Lösung von b mit wenig Alkali, Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Kupferoxyd, oder kocht sie mit Kupfer. — Grünes Pulver. — Wird in der Hitze zu schwarzem Oxyd. Entwickelt in Berührung mit einer glühenden Kohle salpetrige Dämpfe; entwickelt beim Uebergießen mit Vitriolöl Salpetersäure. Lässt beim Kochen mit Kalilauge schwarzes Oxyd. **PROUST.** Hält die Hitze des schmelzenden Blei's fast ohne Zersetzung aus; entwickelt bei stärkerer Hitze Salpetersäure, Untersalpetersäure, Sauerstoffgas und Wasser. Letzteres lässt sich nicht ohne Zersetzung des Salzes austreiben. **GRAHAM** (*Ann. Pharm.* 29, 12). — Nicht in Wasser, leicht in Säuren löslich.

	Berechnung nach GRAHAM.		BERZELIUS.	PROUST.
3 CuO	120	65,57	66,0	67
NO <sup>5</sup>	54	29,51	18,5	16
HO	9	4,92	15,1	17
3CuO, NO <sup>5</sup> + Aq	183	100,00	100,0	100

b. *Einfach.* — Man löst Kupfer, oder das reine, gewässerte oder kohlensaure Oxyd in Salpetersäure. Das Salz besteht nur in Verbindung mit wenigstens 3 At. Wasser. Behandelt man daher Kupferoxyd mit der concentrirtesten Salpetersäure, und gießt ihren Ueberschuss ab, so bleibt ein grünes Pulver, größtentheils drittelsaures Salz, und sich daher nicht in Wasser lösend. Beträgt aber das spec. Gew. der Säure höchstens 1,42, so entsteht bloß einfachsaures Salz. **GRAHAM.** — Die Lösung des Kupfers in Salpetersäure ist anfangs grün, wohl weil sie salpetrigsaures Kupferoxyd hält, und bläut sich erst bei längerem Stehen. — Aus der blauen Lösung schießt das Salz in blauen Krystallen an, welche ätzend metallisch schmecken und die Haut zerfressen. Sie sind, bei höherer Temperatur gebildet, säulen-

förmig und halten 3 At. Wasser, dagegen, in größerer Kälte entstanden, tafelförmig, mit 6 At. Wasser. Letztere verwittern im Vacuum über Vitriolöl, bis sie die Hälfte ihres Wassers verloren haben. GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 19). Die tafelförmigen Krystalle schmelzen bei 38°, gehen unter Verlust von Wasser und Säure zuerst in a über, und lassen dann 27 Proc. Oxyd. PROUST. Schon bei 65° geht das einfachsaure Salz in drittelsaures über.  $3(\text{CuO}, \text{NO}^5 + 3\text{Aq}) = 3(\text{CuO}, \text{NO}^5 + \text{Aq}) + 2(\text{NO}^5, 4\text{Aq})$ . GRAHAM. — Die Krystalle verpuffen schwach auf glühenden Kohlen, stärker mit Phosphor unter dem Hammer. BRUGNATELLI. Ihr Pulver wird durch Stanniol, in welches es gewickelt wird, unter Schmelzung mit einer, bisweilen bis zum Funkensprühen gehenden; Erhitzung zersetzt. HIGGINS (*Crell chem. J.* 1, 171). Mit der Lösung getränktes Papier entzündet sich nach dem Trocknen weit unter der Glühhitze. Zersetzt sich mit salpetersaurem Ammoniak, mit welchem es abgedampft wird, bei einer gewissen Concentration mit heftiger Verpuffung. — Löst sich leicht in Wasser und zerfließt an der Luft; löst sich auch in ziemlich starker Salpetersäure, wird aber aus seiner concentrirten wässrigen Lösung nach MITSCHERLICH (*Pogg.* 18, 159) durch Salpetersäure von 1,522 als Krystallpulver gefällt.

Berechnung nach GRAHAM.						PROUST.	
Dreifach-gewässert.			Sechsfach-gewässert.				
CuO	40	33,06	CuO	40	27,02	27	
NO <sup>5</sup>	54	44,68	NO <sup>5</sup>	54	36,49		
3HO	27	22,81	6HO	54	36,49		
CuO, NO <sup>5</sup> + 3Aq		121	100,00	+ 6Aq		148	100,00

**D. Kupferoxydul-Ammoniak.** — Man bringt Kupferfeile mit wässrigem Ammoniak und Luft, oder Kupferfeile mit Kupferoxyd-Ammoniak, oder Kupferoxydul oder Kupferoxydulhydrat mit wässrigem Ammoniak in einem verstopften Gefäße zusammen. — Farblose Flüssigkeit, die sich beim Zutritt der Luft von oben nach unten blau färbt. BERGMAN (*Opusc.* 3, 389), PROUST.

**E. Kupferoxyd-Ammoniak.** — Durch Aussetzen der vorigen Auflösung an die Luft; durch Zusammenbringen der Kupferfeile mit wässrigem Ammoniak und hinlänglicher Luft, oder des Kupferoxyds, oder Kupferoxydhydrats mit wässrigem Ammoniak. Bei Abwesenheit aller Säure, namentlich der Kohlensäure, scheint das Ammoniak nach BENZELIUS kaum etwas trocknes Kupferoxyd lösen zu können; die Lösung erfolgt aber sogleich reichlich bei Zusatz eines Tropfens einer Ammoniaksalzlösung. vgl. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 82). — Dunkellaserblaue Flüssigkeit. Phosphor entfärbt dieselbe durch Bildung von Kupferoxydulammoniak, und schlägt zuletzt das Kupfer metallisch nieder; auch Zink und Kobalt fällen das Kupfer. Eisen reducirt das Kupfer unvollständig; Arsen, Kadmium und Zinn wenig, und Blei zeigt kaum Spuren von Reduction. FISCHER (*Pogg.* 8, 498). Eisen wirkt nicht auf die reine Lösung, schlägt aber aus der mit Salmiak, Kochsalz, Salpeter oder

schwefelsaurem Kali versetzten langsam das Kupfer nieder, indem es sich nur an einzelnen Stellen mit Warzen bedeckt, die aus Kupfer und aus Eisenoxydhydrat bestehen, und sich ausbreiten, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Ein großer Ueberschuss von Ammoniak hindert diese Fällung, besonders leicht bei der mit Salpeter oder schwefelsaurem Kali versetzten Flüssigkeit. WETZLAR (*Schw.* 50, 101). — Schweflige Säure fällt aus dem Kupferoxydammoniak fast alles Kupfer als rothbraunes Oxydul, welches etwas schweflige Säure [und Ammoniak?] hält. A. VOGEL. Die Flüssigkeit, mit viel Wasser verdünnt, lässt das Kupferoxyd als Hydrat fallen. Auch Kali, von welchem um so mehr erforderlich ist, je mehr das Ammoniak vorherrscht, fällt das Kupferoxyd, wenigstens in einiger Zeit, nach BERZELIUS vollständig als [Kali haltendes?] Hydrat; beim Kochen scheidet sich sogleich schwarzes Oxyd ab.

Gewöhnlich fallen bei Zusatz von nicht überschüssigem Ammoniak zu Kupferoxydsalzen basische Salze nieder, frei von Ammoniak; aber einmal erhielt KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 283) bei der Fällung des salzsauren Kupferoxyds durch Ammoniak einen blauen Niederschlag, dem Kupferoxydhydrat ähnlich, leicht auszuwaschen, ohne dabei Ammoniak zu verlieren. Derselbe veränderte sich nicht bei 149°, aber etwas darüber zersetzte er sich rasch, unter einigem Zischen, in Stickgas, Ammoniak und viel Wasser und in ein rothes Gemenge von Kupfer und Kupferoxydul. Er zeigte sich frei von Chlor.

			KANE.
2NH <sup>3</sup>	34	16,85	15,70
3CuO	120	57,69	57,19
6HO	54	25,96	
<hr/>			
2NH <sup>3</sup> , 3CuO + 6Ag	208	100,00	

**F. Kohlensaures Kupferoxyd-Ammoniak.** — Man löst Kupferfeile (bei Luftzutritt), schwarzes Kupferoxyd, Kupferoxydhydrat oder kohlensaures Kupferoxyd in wässrigem anderthalb- oder zweifach-kohlensauren Ammoniak. — 100 Th. zweifach-kohlensaures Ammoniak, in 1440 Th. Wasser gelöst, nehmen in 24 Stunden vom trocknen Kupferoxyd 2,38, vom Hydrat 17,08 Th. auf. BISCHOF (*Schw.* 64, 72). — Die Lösung ist etwas blässer lasurblau, als die des Kupferoxyds in ätzendem Ammoniak. Sie entwickelt beim Erhitzen kohlensaures Ammoniak, kommt auf einmal in lebhaftes Aufwallen, und setzt fast alles Kupfer in schmutzig blaugrünen Rinden ab, welche Ammoniak halten, BUCHOLZ (*Beitr.* 1, 92); sie setzt zuerst schmutziggrünes kohlensaures Kupferoxyd, dann braunes Oxyd ab, BISCHOF. Beim langsamen Verdunsten der Lösung erhält man keine Krystalle, sondern eine grüne Rinde. BUCHOLZ. Kali fällt aus ihr beim Kochen schwarzes Oxyd. H. ROSE.

**G. Boron-Stickstoff-Kupfer?** — Verfäbrt man wie bei der Bereitung des Boronstickstoffkallums (II, 70) mit Boraxsäure und Cyankupfer, so erhält man ebenfalls eine Masse, welche mit Kalihydrat Ammoniak entwickelt. BALMAEN.

**H. Unterschwefelsaures und Kupferoxyd-Ammoniak.** — Man übersättigt das ziemlich verdünnte unterschwefelsaure Kupferoxyd mit Ammoniak, bis zum Verschwinden des Nie-

derschlags. Aus dieser Flüssigkeit schiessen bald lasurblaue, reetanguläre Tafeln an, welche 2 At. Ammoniak, 1 Oxyd und 1 Säure enthalten, ganz luftbeständig sind, und sich, besonders in kaltem Wasser, nur schwierig lösen. HEEREN.

**I. Schwefelsaures Kupferoxyd mit Ammoniak.** — Trocknes schwefelsaures Kupferoxyd absorhirt rasch, unter starker Erhitzung und Aufschwellen zu einem lasurblauen Pulver, 53,97 Proc. trocknes Ammoniakgas. Die Verbindung schmilzt bei mäßigem Glühen, und lässt, unter Entwicklung von viel Ammoniak und Bildung von wenig Wasser\* und schwefligsaurem Ammoniak, ein braunes Gemenge von schwefelsaurem Kupferoxyd und metallischem Kupfer. Sie löst sich in Wasser völlig mit dunkel lasurblauer Farbe. H. ROSE (Pogg. 20, 150).

	H. ROSE.		
5 NH <sup>3</sup>	85	34,70	85,05
2 CuO	80	32,65	64,95
2 SO <sup>3</sup>	80	32,65	
5 NH <sup>3</sup> + 2 (CuO, SO <sup>3</sup> )	345	100,00	100,00

**K. Schwefelsaures und Kupferoxyd-Ammoniak.** — *Cuprum ammoniacale, Kupfersalmiak.* — Durch Uebersättigen des gepulverten oder in wenig Wasser gelösten Kupfersvitriols mit Ammoniak bis zur vollständigen Wiederauflösung. — Krystallisirt beim Abdampfen, oder besser, beim behutsamen Bedecken der Flüssigkeit mit Weingeist, oder starken Erkalten in dunkel lasurblauen, durchsichtigen Krystallen, ungefähr nach Fig. 65, jedoch sehr lang und dünn. Schüttelt man die ammoniakalische Lösung mit Weingeist, so fällt das Salz als blaues Krystallmehl nieder. — Das Salz ist schnell zwischen Fließpapier zu trocknen, und in gut verschlossenen Flaschen aufzubewahren.

	Krystallisirt.		BERZELIUS.	BRANDES.
2 NH <sup>3</sup>	34	27,64	26,40	21,410
CuO	40	32,52	34,00	33,017
SO <sup>3</sup>	40	32,52	32,25	31,753
HO	9	7,32	7,35	13,358
NH <sup>3</sup> , CuO + NH <sup>4</sup> O, SO <sup>3</sup>	123	100,00	100,00	99,538

Wird an der Luft unter Verlust von Ammoniak erst hellblau und undurchsichtig, dann zu einem grünen Pulver, welches nach KÖHN ein Gemenge von schwefelsaurem Ammoniak und viertel-schwefelsaurem Kupferoxyd ist. — Verliert bei längerem Erhitzen nicht über 149° 1 At. Ammoniak und 1 Wasser, und wird zu einem apfelgrünen Pulver = NH<sup>3</sup>, CuO, SO<sup>3</sup>, 78,4 Proc. betragend. Dieses entwickelt bei sehr allmählichem Erhitzen bis auf 205° noch ½ At. Ammoniak, so dass NH<sup>3</sup>, 2 CuO, 2 SO<sup>3</sup> bleibt, und bei allmählichem Erhitzen bis auf 260° verliert es noch das letzte halbe At. Ammoniak, und lässt 65,1 Proc. einfach-schwefelsaures Kupferoxyd. Bei raschem Erhitzen entwickelt der Kupfersalmiak neben reinem Ammoniak auch schwefelsaures (schweifligsaures, BERZELIUS), und lässt Kupferoxydul nebst schwefelsaurem Kupferoxyd.

KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 265). — Löst sich in  $1\frac{1}{2}$  Th. kaltem Wasser. Die wässrige Lösung setzt an der Luft viertel-schwefelsaures Kupferoxyd ab; dieses löst sich bei längerem Erwärmen an der Luft zum Theil wieder unter Entwicklung von Ammoniak, so dass die Flüssigkeit neben schwefelsaurem Ammoniak auch einfach-schwefelsaures Kupferoxyd hält. KÖHN (*Schw.* 60, 343). Auch bei starker Verdünnung der wässrigen Lösung mit Wasser fällt viertel-schwefelsaures Kupferoxyd nieder. — Zink fällt aus ihr schnell metallisches Kupfer; Kadmium und Blei fallen es nur langsam und zum geringeren Theil; Arsen zersetzt die Lösung völlig unter Bildung von arsenigsaurem Kupferoxyd; Wismuth, Antimon, Zinn und Eisen sind ohne Wirkung. FISCHER (*Pogg.* 8, 493).

L. *Halb-schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.* — Bleibt beim allmäligen Erhitzen des Kupfersalmiaks bis auf  $149^{\circ}$ . — Apfelgrünes Pulver. Dasselbe färbt sich an der Luft unter Aufnahme von Wasser allmähig blau; beim Befechten mit wenig Wasser sogleich unter starker Wärmeentwicklung; trocknet man es hierauf bei  $27^{\circ}$ , so haben 100 Th. Pulver 27,8 Th. (3 At.) Wasser aufgenommen. Aber überschüssiges Wasser zersetzt das Pulver in schwefelsaures Ammoniak, in Kupfersalmiak und niederfallendes viertel-schwefelsaures Kupferoxyd.  $5(\text{NH}^3, \text{CuO}, \text{SO}^3) = 3(\text{NH}^3, \text{SO}^3) + 2\text{NH}^3, \text{CuO}, \text{SO}^3 + 4\text{CuO}, \text{SO}^3$ . KANE.

	Trocken.			Gewässert.	
NH <sup>3</sup>	17	17,52	NH <sup>3</sup>	17	13,70
CuO	40	41,24	CuO	40	32,26
SO <sup>3</sup>	40	41,24	SO <sup>3</sup>	40	32,26
			3HO	27	21,78
NH <sup>3</sup> , CuO, SO <sup>3</sup> 97 100,00			+ 3Aq 124 100,00		

M. *Zweidrittel-schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.* —  $\text{NH}^3, 2\text{CuO}, 2\text{SO}^3$  oder  $\text{NH}^3, \text{CuO}, \text{SO}^3 + \text{CuO}, \text{SO}^3$ . — Bleibt zurück beim gelinden Erhitzen des mit Ammoniakgas gesättigten trocknen schwefelsauren Kupferoxyds, GRAHAM, oder beim allmäligen Erhitzen des Kupfersalmiaks nicht über  $205^{\circ}$ , KANE.

N. *Einfach-schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.* — Durch Vermischen des schwefelsauren Ammoniaks mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Krystallisiren. Auch das Gemisch der concentrirten Lösungen von Salmiak und Kupfervitriol zu gleichen Maassen setzt bald Krystalle des schwefelsauren Doppelsalzes ab, während das salzsaure gelöst bleibt. A. VOGEL. — Hellblaue, leicht in Wasser lösliche Krystalle, BERZELIUS; von der Form des schwefelsauren Bittererdeammoniaks, MITSCHERLICH. vgl. MILLER (*Pogg.* 36, 477). Von 1,757 spec. Gew. Kopp. — Die Krystalle verwittern an trockner warmer Luft, schmelzen beim Erhitzen unter grüner Färbung, und entwickeln Wasser und schwefelsaures Ammoniak. Sie lösen sich in  $1\frac{1}{2}$  Th. kochendem Wasser, und schießen beim Erkalten größtentheils wieder an. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 2, 194).



Krystallisirt, Berechnung nach WENZELIUS.

NH <sup>3</sup>	17	8,5
CuO	40	20,0
2SO <sup>3</sup>	80	40,0
7HO	63	31,5

---

NH<sup>3</sup>, HO, SO<sup>3</sup> + CuO, SO<sup>3</sup> + 6Ag 200 100,0

**O. Halbiodkupfer-Ammoniak.** — 1. 100 Th. Halbiodkupfer absorbiren unter Wärmeentwicklung 19,728 Th. Ammoniak, welches sich bei stärkerem Erhitzen wieder völlig entwickelt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 162). — 2. Man schließt Kupferplatten nebst einem mit Ammoniak stark übersättigten Kupferoxydsalze in eine Flasche ein, schüttelt öfters, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, und gießt sie in eine zu verschließende Flasche, welche wässriges Iodkalium hält. Das Halbiodkupfer-Ammoniak scheidet sich hierauf theils in farblosen glänzenden Säulen, theils als weißes Krystallmehl ab. Beide lassen sich nicht ohne Zersetzung trocknen, da sie an der Luft unter Ammoniakentwicklung grün werden. Die farblose Flüssigkeit, aus welcher sich die Verbindung abgesetzt hat, bläut sich an der Luft durch Bildung von Einfachiodkupfer-Ammoniak. LEVOL (*N. J. Pharm.* 4, 328).

RAMMELSBERG (1).			
2NH <sup>3</sup>	34	15,18	16,49
Cu <sup>2</sup> J	190	84,82	83,52
2NH <sup>3</sup> , Cu <sup>2</sup> J	224	100,00	100,00

**P. Einfachiodkupfer-Ammoniak.** — 1. Man löst in erwärmtem Ammoniak schwefelsaures oder essigsaures Kupferoxyd bis zur Sättigung, und fügt hierzu die gesättigte wässrige Lösung des Iodkaliums im Ueberschuss. Sowohl in der Wärme, als in der Kälte fällt die Verbindung als blaues Krystallmehl nieder. Die hiervon deanthirte Flüssigkeit entfärbt sich bei längerem Stehen unter Absatz von Nadeln derselben Verbindung, so wie von krystallisirtem Iodkalium. Das blaue Krystallmehl, in warmem Ammoniak gelöst, liefert beim Erkalten schönere Krystalle, welche nach dem Abtröpfeln zwischen Papier getrocknet, und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt werden. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 15, 445; auch *N. Tr.* 21, 2, 253). — 2. Wässriges Ammoniak löst im verschlossenen Gefäße nicht merklich das Halbiodkupfer; aber bei Luftzutritt färbt es sich von oben nach unten blau, und löst dann beim Kochen Alles mit dunkelblauer Farbe. Das Halbiodkupfer zerfällt durch den Sauerstoff der Luft in Einfachiodkupfer und Kupferoxyd.  $\text{Cu}^2\text{J} + \text{O} = \text{CuJ} + \text{CuO}$ . Nur wenn das Ammoniak sehr concentrirt ist, und zu früh erhitzt wird, ehe es die zur Lösung des Kupferoxyds nöthige Menge Kohlensäure aus der Luft aufgenommen hatte, scheidet sich beim Erhitzen braunes Kupferoxyd ab. Beim Erkalten der blauen Flüssigkeit bilden sich zuerst einige farblose Krystalle von Halbiodkupfer-Ammoniak, hierauf die dunkelblauen des Einfachiodkupfer-Ammoniaks, welche bei Weingeistzusatz zunehmen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 162). — Dunkelblaue Tetraeder, BERTHEMOT; Säulen, RAMMELSBERG.

	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
$2\text{NH}^3$	84	16,98	16,61
Cu	32	15,92	17,27
J	126	62,68	59,50
HO	9	4,48	6,62
$2\text{NH}^3, \text{CuJ} + \text{Aq}$	201	100,00	100,00

Weil die Verbindung nicht recht getrocknet werden konnte, gab ihre Analyse zu viel Wasser. RAMMELSBERG. — Lässt sich auch betrachten als  $\text{NH}^3, \text{CuO} + \text{NH}^3, \text{HJ}$ .

Entwickelt beim Erhitzen unter schwärzlicher Färbung Ammoniak, hierauf Ioddampf, und lässt ein weißliches Pulver von Halbiokupfer. BERTHEMOT. Entwickelt zuerst unter grüner Färbung Ammoniak und Wasser, hierauf Hydriod-Ammoniak, und lässt einen Rückstand, welcher bei stärkerem Erhitzen fulminirt und zu braunrothem Halbiokupfer schmilzt. RAMMELSBERG. Zersetzt sich schnell an der Luft, unter Verlust von Ammoniak und braunschwarzer (grüner, RAMMELSBERG) Färbung. BERTHEMOT. — Wasser scheidet aus den Krystallen grüne Flocken der unten zu beschreibenden Verbindung aus, und bildet eine blaue Lösung, welche einen Theil der blauen Verbindung in unzersetztem Zustande enthält. Dieselbe wird durch mehr Wasser getrübt, und gibt mit Salpetersäure unter Freiwerden von Iod einen Niederschlag von Halbiokupfer. RAMMELSBERG. Kaltes Wasser löst wenig, mit blauer Farbe, und entfärbt sich allmählig unter Verlust seines Geruchs nach Ammoniak und Abscheidung eines grünen Pulvers. Kochendes Wasser erzeugt sogleich das grüne Pulver. Säuren fallen aus der blauen Lösung Halbiokupfer, während Iod gelöst bleibt. Kalter Weingeist oder Aether wirkt nicht ein; kochender färbt sich braun und färbt den Rückstand allmählig grün. BERTHEMOT.

Die grünen Flocken entwickeln beim Erhitzen viel Wasser und wenig Ammoniak, liefern dann ein Sublimat von Hydriod-Ammoniak, und lassen einen braunrothen Rückstand, welcher Halbiokupfer hält. RAMMELSBERG.

**Q. Iodsaures und Kupferoxyd-Ammoniak.** — Die gesättigte Lösung des iodsäuren Kupferoxyds in heißem Ammoniak gibt beim Erkalten lasurblaue Säulen; aus der Mutterlange fällt Weingeist noch mehr Doppelsalz als Krystallmehl. — Dasselbe entwickelt in der Hitze Ammoniak, Iod, Sauerstoffgas und Wasser. Mit Wasser gibt es eine blaue Flüssigkeit unter Abscheidung eines hellblauen Pulvers, welches auch nach langem Waschen noch ziemlich viel Iodsaure hält. RAMMELSBERG (Pogg. 44, 569).

**R. Halbbromkupfer-Ammoniak.** — Die Lösung des Halbbromkupfers in Ammoniak liefert Krystalle. BERTHEMOT.

**S. Einfachbromkupfer-Ammoniak.** — a.  $5\text{NH}^3, 2\text{CuBr}$ . — Trocknes Einfachbromkupfer schwillt in Ammoniakgas unter Wärmeentwicklung zu einem voluminösen blauen Pulver an. — Dasselbe entwickelt beim Erhitzen Ammoniak neben

etwas Hydrobrom-Ammoniak, und lässt ein Gemenge von Einfachbromkupfer und Kupferoxyd. Es löst sich in wenig Wasser völlig mit sattblauer Farbe; aber die Lösung trübt sich beim Verdünnen und setzt Kupferoxydhydrat ab, welches beim Erhitzen der Flüssigkeit schwarz wird. RAMMELSBERG.

b.  $3\text{NH}_3, 2\text{CuBr}$ . — Aus der mit Ammoniak übersättigten concentrirten Lösung des Einfachbromkupfers fällt Weingeist kleine dunkelgrüne Krystalle. Dieselben verhalten sich in der Hitze und gegen Wasser wie a. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 246).

RAMMELSBERG.				RAMMELSBERG.			
$5\text{NH}_3$	85	27,79	28,98	$5\text{NH}_3$	51	16,77	19,98
$2\text{CuBr}$	220,8	72,21	71,02	$2\text{CuBr}$	220,8	81,22	88,55
$5\text{NH}_3, 2\text{CuBr}$ 305,8				$5\text{NH}_3, 2\text{CuBr}$ 271,8			
100,00				100,00			

T. *Bromsaures und Kupferoxyd-Ammoniak*. — Fällt aus der Lösung des bromsauren Kupferoxyds in wässrigem Ammoniak bei Weingeistzusatz in dunkelblauen Nadeln und als Krystallpulver nieder. Zersetzt sich beim Erhitzen unter feurigem Verzischen in Stickgas, Brom, Ammoniak und Wasser, wodurch das meiste Kupferoxyd und Bromkupfer mit fortgerissen wird. Wird an der Luft grün. Löst sich in wenig Wasser völlig zu einer blauen Flüssigkeit, aus welcher mehr Wasser einen blaugrünen Körper fällt, der sich nach einigem Waschen als reines Kupferoxydhydrat verhält; im Wasser bleibt Ammoniak und bromsaures Ammoniak gelöst. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 92).

Krystallisirt.				RAMMELSBERG.	
$2\text{NH}_3$	34	17,67		16,66 bis 17,35	
$\text{CuO}$	40	20,79		22,84 » 22,07	
$\text{BrO}_5$	118,4	61,54			
$\text{NH}_3, \text{CuO} + \text{NH}_3, \text{BrO}_5$				192,4 100,00	

U. *Halbchlorkupfer-Ammoniak*. — Das Halbchlorkupfer bildet mit wässrigem Ammoniak eine farblose Lösung. — Einfachschwefelphosphor gibt damit einen rothbraunen Niederschlag, BERZELIUS, und Kali fällt daraus Oxydulhydrat, wenn das Ammoniak nicht zu sehr vorwaltet, H. ROSE.

V. *Halbchlorkupfer-Salmiak oder Halb-Chlorkupfer-ammonium*. — 1. Die Lösung des Halbchlorkupfers in concentrirter Salzsäure, mit kleinen Mengen von Ammoniak gemischt, setzt durchsichtige Krystalle ab, welche Würfel zu sein scheinen. Gm. — 2. Auf galvanischem Wege (I, 354 u. 355) erhält man theils anfangs wasserhelle, dann amethystroth werdende Oktaeder, theils 6seitige Säulen, theils erst farblose, dann gelbe Krystalle von einer abweichenden Form, aus welchen Wasser den Salmiak auszieht. Eine ähnliche Verbindung erhält man auch, wenn man Kupfer unter Salmiaklösung der Luft darbietet. BECQUEREL.

W. *Einfachchlorkupfer-Ammoniak*. — a. *Mit 3 At. Ammoniak*. —  $3\text{NH}_3, \text{CuCl}$ . — Das Einfachchlorkupfer absor-

birt das Ammoniakgas rasch, und schwillt zu einem blauen Pulver auf. FARADAY. Die Absorption erfolgt anfangs sehr rasch, dann immer langsamer, und beträgt zuletzt 73,7 Proc. Ammoniak. H. ROSE (*Pogg.* 20, 155). — Die Verbindung entwickelt beim Erhitzen unter Schmelzung wieder ihr Ammoniak. FARADAY. Sie wird in der Hitze erst grün, entwickelt Ammoniak, schmilzt dann unter Sublimation von Salmiak, und lässt Halbchlorkupfer. H. ROSE. Sie verliert bei 149° nur 2 At. Ammoniak, so dass  $\text{NH}_3, \text{CuCl}$  bleibt. KANE. An der Luft wird sie unter Ammoniakverlust grün. H. ROSE. Sie löst sich in Wasser völlig, mit blauer Farbe. FARADAY, H. ROSE.

			H. ROSE.
$3 \text{NH}_3$	51	43,07	42,43
$\text{CuCl}$	67,4	56,98	57,57
$3 \text{NH}_3, \text{CuCl}$	118,4	100,00	100,00

Aus der blauen Lösung des Einfachchlorkupfers in überschüssigem wässrigen Ammoniak reducirt Kadmium das Kupfer völlig, fällt jedoch auch etwas basisches Kupfersalz; Eisen reducirt bloß einen Theil des Kupfers; Blei wenig; Antimon, Wismuth und Zinn gar nichts. FISCHER. — Einfachschwefelphosphor gibt mit der Lösung einen schwarzbraunen Niederschlag. BRZELIUS.

b. Mit 2 At. Ammoniak. —  $2 \text{NH}_3, \text{CuCl} + \text{HO}$  oder  $\text{NH}_3, \text{CuO} + \text{NH}_3, \text{HCl}$ . — Leitet man durch die in der Hitze gesättigte wässrige Lösung des Einfachchlorkupfers Ammoniakgas, bis sich der anfangs gebildete Niederschlag wieder gelöst hat, wobei sie wegen der Absorption des Gases fast kochend bleibt, so liefert sie beim Erkalten dunkelblaue kleine Oktaeder und, mit 4 Flächen zugespitzte, quadratische Säulen. Man trocknet sie an einem Orte, der keine saure Dünste hält, bei gewöhnlicher Temperatur schnell zwischen Fliesspapier; dennoch werden sie auf der Oberfläche leicht grün durch Verlust von Ammoniak. — Nicht über 149° erhitzt, verlieren die Krystalle alles Wasser und die Hälfte des Ammoniaks, so dass 76,3 Proc. der folgenden Verbindung  $\text{NH}_3, \text{CuCl}$  bleiben, welche sich bei stärkerem Erhitzen weiter zersetzt. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 273).

	Krystallisirt.		KANE.
$2 \text{NH}_3$	34	30,80	28,83
$\text{Cu}$	32	28,98	28,73
$\text{Cl}$	35,4	32,06	32,19
$\text{HO}$	9	8,16	
$2 \text{NH}_3, \text{CuCl} + \text{Aq}$	110,4	100,00	

c. Mit 1 At. Ammoniak. —  $\text{NH}_3, \text{CuCl}$ . — 1. Bleibt beim Erhitzen von a oder b auf 149°. KANE. — 2. Man sättigt in der Wärme Chlorkupfer mit Ammoniakgas. GRAHAM. — Grünes Pulver. — Es entwickelt bei stärkerem Erhitzen Stickgas, Ammoniak und Salmiak, und lässt Halbchlorkupfer.  $6(\text{NH}_3, \text{CuCl}) = 3 \text{Cu}_2 \text{Cl} + 3(\text{NH}_3, \text{HCl}) + 2 \text{NH}_3 + \text{N}$ . Es zerfällt bei der Behandlung mit Wasser in Salmiak und Verbindung b, welche sich lösen, und in blaugrünes Kupferoxyd-Einfachchlorkupfer,  $\text{CuCl}, 4 \text{CuO}$  (III, 413, c).  $6(\text{NH}_3, \text{CuCl}) + 4 \text{HO} = 4(\text{NH}_3, \text{HCl}) + 2 \text{NH}_3, \text{CuCl} + \text{CuCl}, 4 \text{CuO}$ . KANE.

NH <sup>3</sup>	17	30,14
CuCl	67,4	79,86
<hr/>		
NH <sup>3</sup> , CuCl	84,4	100,00

Die trockne Verbindung CuCl, 2CuO absorbiert unter schwacher Wärmen-entwicklung und Beibehaltung ihrer braunen Farbe 10,4 bis 11,1 Proc. Ammoniak und verwandelt sich hierdurch in NH<sup>3</sup> + CuCl, 2CuO. KANE.

**X. Einfachchlorkupfer-Salmiak oder Einfach-Chlor-kupferammonium.** — 1. Man bringt eine concentrirte wässrige Lösung von gleichen Atomen Salmiak und Einfachchlorkupfer durch Erkalten zum Krystallisiren. 53,4 Th. Salmiak auf 67,4 Th. trocknes Chlorkupfer oder 85,4 Th. krystallisirtes salzsaures Kupferoxyd. MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 449), GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 39). — 2. Gleiche Maasse der gesättigten Lösungen von Kupfervitriol und Salmiak lassen beim Abdampfen und Erkalten zuerst das schwefelsaure Doppelsalz anschließen, hierauf das salzsaure. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 2, 194). — 3. Man übersättigt salzsaures Kupferoxyd mit Ammoniak, dampft das Filtrat ab, und kühlt langsam zum Krystallisiren ab. CAP u. O. HENRY (*J. Pharm.* 23, 617; auch *J. pr. Chem.* 13, 184). Die Lösung färbt sich beim Abdampfen unter Absatz bläulicher Flocken blau-grün. KANE. Indem durch Abdampfen das überschüssige Ammoniak verjagt wird, scheint sich in der Lösung der Einfachchlorkupfer-Salmiak neben Kupferoxyd-Ammoniak zu bilden, welches letztere beim Erhitzen größtentheils in verdampfendes Ammoniak und niederfallendes basisches Salz zerfällt.  $2\text{CuCl} + 2\text{NH}^3 + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}^3, \text{HCl}, \text{CuCl}) + \text{NH}^3\text{CuO}$ . — Das trockne, gewässerte oder kohlensaure Kupferoxyd löst sich leicht, mit blauer Farbe in wässrigem Salmiak, BARR, und entwickelt beim Kochen Ammoniak, L. THOMPSON; hierbei möchte sich dieselbe Verbindung bilden.

**Quadratische Oktaeder.** MITSCHERLICH. Blaue, bisweilen grünblaue Oktaeder von hellblauem Pulver, und widrigem Kupfergeschmack. CAP u. HENRY. Zeisiggrüne, luftbeständige Krystalle. A. VOGEL.

	Krystallisirt.		CAP u. HENRY.
NH <sup>3</sup>	17	12,35	14,46
Cu	32	23,05	25,03
Cl	35,4	25,50	27,57
HCl	36,4	26,22	26,34
2HO	18	12,97	6,60
<hr/>			
NH <sup>3</sup> , HCl + CuCl + 2Aq	136,8	100,00	100,00

Die Berechnung ist nach der übereinstimmenden Angabe von GRAHAM und MITSCHERLICH gemacht; die Analyse von CAP u. HENRY entspricht mehr der Formel: NH<sup>3</sup>, HCl + CuCl + Aq.

Das Salz hält seine 2 At. Wasser fest zurück, und lässt sich daher nicht ohne Verflüchtigung von Salmiak völlig austrocknen. GRAHAM. Beim Erwärmen wird es unter Verlust von Wasser grünlich, beim Befeuchten wieder blau. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es, entwickelt saure Dämpfe mit Salmiak und etwas Chlorkupfer, und geseht beim Erkalten zu einer strahligen Masse. CAP u. HENRY. Es löst sich schwieriger in Wasser, als salzsaures Kupferoxyd. GRAHAM. Es löst sich in Wasser unter theilweiser Zersetzung und Ausscheidung eines grünen Pulvers, während die Lösung

sauer und grünlich ist. In Weingeist, besonders heissem, löst es sich völlig, ohne Zersetzung. CAP u. HENRY. — Das wässrige Gemisch von salzsaurem Kupferoxyd und Salmiak ist grün, und wird bei jedesmaligem Erhitzen gelb, so wie auch die damit auf Papier gemachten Schriftzüge.

**Y. Salpetersaures und Kupferoxyd-Ammoniak.** —

1. Man übersättigt salpetersaures Kupferoxyd mit Ammoniak. NEWMANN. — 2. Man leitet durch die heiss gesättigte und noch heisse wässrige Lösung des salpetersauren Kupferoxyds Ammoniakgas, bis zur Wiederauflösung des Niederschlags, und lässt zum Krystallisiren erkalten. KANE. — 3. Man stellt unter eine Glocke eine Schale mit wässrigem Ammoniak und eine mit concentrirtem salpetersauren Kupferoxyd; in letzterer bildet sich das Krystallpulver, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in deutlichen Krystallen zu erhalten. BERZELIUS. — Blaue Krystalle, NEWMANN; durcheinander gewachsene Nadeln, KANE. — Entwickelt beim Erhitzen Spuren von Ammoniak, aber, wenn es gut getrocknet ist, kein Wasser; die Masse zeigt kleine Punkte von schwarzem Kupferoxyd, kommt in Fluss, und verzischt bei stärkerem Erhitzen heftig, eine Wolke von gasigen Materien bildend, während Kupferoxyd bleibt. KANE. Auch nach BERZELIUS zeigt das Salz zischende, aber nicht knallende Verpuffung; nach NEWMANN liefert es nach dem Auflösen in Weingeist und Abdampfen zur Trockne einen Rückstand, welcher beim Erhitzen wie Knallgold verpufft. — Es löst sich leicht in Wasser; wenig Säure fällt daraus drittel-salpetersaures Kupferoxyd.

	Krystallisirt.		KANE.
$2\text{NH}^3$	34	26,56	25,23
CuO	40	31,25	31,03
$\text{NO}^5$	54	42,19	
	128	100,00	

$\text{NH}^3, \text{CuO} + \text{NH}^3, \text{NO}^5$ , oder nach KANE  $\text{Cu}, \text{NH}^3 + \text{NH}^3, \text{HO}, \text{NO}^5$ , d. h. Verbindung des salpetersauren Ammoniaks mit Amidkupfer.

**Kupfer und Kalium.**

**A. Kupfer-Kalium.** — Durch Glühen des Weinstein mit Kupfer erhält man nach SEVILLAS kein Kupferkalium. Nach KANSTEN nimmt das Kupfer hierbei höchstens 0,13 Proc. Kalium auf, und wird dadurch in der Hitze etwas weniger ductil.

**B. Kupferoxydul-Kali.** — a. Kalihydrat, in einem Kupfertiegel bei abgehaltener Luft geschmolzen, bildet eine rothe Masse, aus welcher Wasser das meiste Oxydul als ziegelrothes Pulver abscheidet; doch geht ein wenig in die Kalilösung über. — b. Beim Kochen von trockenem oder gewässertem Kupferoxydul mit überschüssiger Kalilauge löst sich ein wenig. Die farblose Flüssigkeit bräunt sich mit Hydrothion und setzt Schwefelkupfer ab. CHODNEW (J. pr. Chem. 26, 217).

**C. Kupferoxyd-Kali.** — a. Kalihydrat schmilzt mit Kupferoxyd zu einer grünen, durchsichtigen Flüssigkeit zusammen; Wasser entzieht dieser Masse das Kali, und lässt das Kupferoxyd ungelöst. **BERZELIUS.** 1 Th. Kupferoxyd löst sich bei anfangendem Rothglühen völlig in 4 bis 6 Th. reinem Kalihydrat (*Potasse à l'alcool*). Beim Behandeln der erkalteten Masse mit Wasser entwickelt sich Sauerstoffgas, weil sich Kalium-Hyperoxyd erzeugt hatte, und es bleiben Flocken und Krystalle von kalifreiem Kupferoxyd ungelöst. Die Krystalle entstehen beim Erstarren der Masse, denn man erkennt sie schon vor der Einwirkung des Wassers; sie haben sich beim Erstarren aus ihrer Lösung im Kaliumhyperoxyd (oder vielmehr aus ihrer Lösung im Kalihydrat, **BERZELIUS**) ausgeschieden; die Flocken sind derjenige Theil des Kupferoxyds, welcher auch beim Erstarren mit dem Kalihydrat verbunden blieb. Bei Anwendung von gewöhnlichem, kalkhaltendem, Kalihydrat erhält man kaum Spuren von Krystallen. Bei längerem Glühen des Kupferoxyds mit Kalihydrat verwandelt es sich in Oxydul, und man erhält dieses bei der Behandlung mit Wasser in kleineren rothen Krystallen. **BEQUARR** (*Ann. Chim. Phys.* 51, 122; auch *Schw.* 66, 401). — Man erhält Kupferoxyd-Kali beim Schmelzen von Kalihydrat im Kupfertiegel, oder von Kalihydrat mit Kupferoxydul im Silberiegel, wenn Luft hinzutritt. Die Verbindung ist dunkelblau, auf der Oberfläche etwas grün. Je länger man schmelzt, desto mehr Oxyd löst sich auf; doch kommen auf 1 Th. gelöstes Oxyd 173 bis 200 Th. Kalihydrat. Beim Auflösen der Masse in Wasser scheidet sich nicht alles Oxyd ab; ein Theil geht in die Lösung mit bläulicher Färbung über. **CHODNRW.** (*J. pr. Chem.* 28, 217).

b. Concentrirte Kalilauge, im Ueberschuss mit Kupferoxydhydrat, oder irgend einem Kupfersalze zusammengebracht, löst etwas Kupferoxyd. Die blaue Lösung setzt bei längerem Erhitzen schwarzes Oxyd ab, und bei Wasserzusatz blaues Hydrat. **PROUST** (*A. Gehl.* 6, 561). — vgl. **ROLOFF** (*A. Gehl.* 6, 440). — Man erhält die blaue Lösung sowohl durch Behandeln der geschmolzenen Verbindung a mit Wasser, als beim Eintröpfeln einer verdünnten Kupferlösung in stark überschüssige kalte Kalilauge, welche den anfangs gebildeten Niederschlag wieder löst. (Sind die Flüssigkeiten heiß, so scheidet sich braunes Oxyd ab.) Hierbei kommen auf 1 Th. gelöstes Kupferoxyd 385 Th. Kalihydrat. Die einmal erhaltene Lösung wird weder durch Kochen noch durch Wasser getrübt (gegen **PROUST**), im Gegentheil wird sie durch Kochen klarer, und sogar geglühtes Oxyd löst sich bei längerem Kochen in Kalilauge, um so leichter, je concentrirter sie ist. **CHODNRW.** — **BERZELIUS** vermuthet, dass Gegenwart organischer Materien der angewandten Kalilauge das Vermögen ertheilt habe, Kupferoxyd zu lösen.

c. Kali fällt aus wässrigem Kupferoxyd-Ammoniak oder kohlensaurem Kupferoxyd-Ammoniak hellblaue Flocken von Kali-haltendem Oxydhydrat, dem durch warmes Wasser alles Kali entzogen wird. **BERZELIUS.** — **GROUVELLE** (*Ann. Chim. Phys.* 17, 356) gibt an, das aus Kupfersalzen durch überschüssiges Kali gefällte Hydrat halte Kali so innig gebunden, dass es durch Wasser nicht entzogen werde, und sogar in das trockne Oxyd übergehe, welches beim Kochen des Hydrats mit Wasser entsteht; aber durch Abdampfen und Glühen mit Salpetersäure lasse sich das Kali entdecken.

Nach einer frühern Angabe von **BERZELIUS** (*Schw.* 30, 16 — 19) treibt überschüssiges Kupferoxyd aus kohlensaurem Kali beim Glühen  $\frac{1}{2}$  der Kohlensäure aus, so dass  $\text{KO}, \text{CuO} + 3\text{KO}, \text{CO}_2$  entsteht; Wasser nimmt hierauf das 1 At. Kali und die 3 At. kohlensaures Kali auf, und lässt Kupferoxyd. — Nach **FELLENBERG** (*Pogg.* 44, 447) entwickelt

kohlensaures Kali beim Glühen mit Kupferoxyd keine Spur Kohlensäure. — BERZELIUS (*Jahresber.* 19, 247) fand dasselbe, und er erklärt die früher von ihm beobachtete Entwicklung von Kohlensäure aus dem Umstande, dass er damals eine Porcellanretorte anwandte, deren Kiesel-erde aus dem kohlensauren Kali Kohlensäure austrieb. — Neuerdings versichert CHODNEW (*J. pr. Chem.* 28, 217), dass allerdings Kohlen-säure entwickelt wird, wenn man nur stark genug glüht; und auch nach DUMAS u. PIRIA (*J. pr. Chem.* 27, 332) wird aus 4 At. kohlen-saurem Kali (ganz der früheren Angabe von BERZELIUS entsprechend, nach welcher keineswegs, wie DUMAS u. PIRIA annehmen, die Hälfte der Kohlensäure entwickelt werden sollte) 1 At. Kohlensäure ausgetrieben. Der Gegenstand erheischt daher eine nochmalige Prüfung.

**D. Kohlensaures Kupferoxyd-Kali.** — Wässriges kohlensaures Kali löst kohlensaures Kupferoxyd mit blass-blauer Farbe, HAUSMANN (*Scher. J.* 4, 379); aus der Lösung in doppelt-kohlensaurem Kali krystallisiren nach DÜBEREINER (*Schw.* 9, 9) Oktaeder. Eisen reducirt aus dieser Lösung nur dann Kupfer, wenn Salmiak, Kochsalz, Salpeter oder schwefelsaures Kali zugefügt wird. WETZLAR (*Schw.* 50, 103).

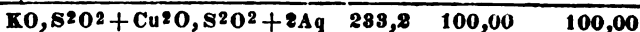
**E. Schwefel-Kupferkalium.** — a. 5 Th. gegläuhter Kupfervitriol, mit 5 schwefelsaurem Kali im Kohlentiegel weisssgeglüht, liefern 5,6 Th. Schwefelmetall. Dieses ist auf-gebläht, schwarz, schwach metallglänzend, schmeckt ätzend und schweflig, wittert an der Luft aus und theilt dem Wasser das Schwefelkalium mit, während das Schwefelkupfer als ein schwarzes Pulver bleibt. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 294). — b. 1 Th. Schwefelleber, mit 6 Th. Kupferfeile gegläht, liefert eine schwarze, halbgeschmolzene Masse, aus welcher Wasser blofs schwe-felsaures Kali zieht. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 6, 25). — c. Ein Kupferkessel, in welchem man Kalilauge mit Schwefel kocht, wird schnell zerfressen (*Taschenb.* 1781, 28). — d. Auf galvanischem Wege (I, 355) erhielt BECQUEREL seidenglänzende Nadeln von [gewässertem?] Schwefelkupferkalium.

Das Einfachschwefelkupfer ist in wässrigem kohlensauren Kali lös-lich. BERZELIUS.

**F. Unterschwefligsaures Kupferoxydul-Kali.** — a. Mit 1 At. Kalisalz. — Wässriges unterschwefligsaures Kali gibt mit schwefelsaurem oder essigsurem Kupferoxyd ein grünes Gemisch, aus welchem sich das Doppelsalz nach einiger Zeit als gelbes Krystallmehl absetzt. RAMMELSBURG. Bei der hierbei stattfindenden Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul entsteht keine Schwefelsäure, sondern wahrscheinlich Tiefschwefelsäure. FORDOS u. GÉLIS (*N. J. Pharm.* 4, 338). [Vielleicht nach folgender Formel:  $4(\text{KO}, \text{S}^2\text{O}_2) + 2(\text{CuO}, \text{SO}_3) = 2(\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{KO}, \text{Cu}_2\text{O}, 2\text{S}^2\text{O}_2) + \text{KO}, \text{S}^4\text{O}_6$ .] vgl. dagegen LENZ beim unterschwefligsauren Kupferoxyd-Natron (III, 432). — Das Salz bräunt sich bald beim Trocknen an der Luft. Es schwärzt sich beim Erhitzen, worauf Wasser schwefel-saures Kali, frei von Schwefelkalium, auszieht. Es zerfällt beim Kochen mit Wasser in schwarzes Schwefelkupfer; das Wasser hält schweflige und Schwefel-Säure, keine unter-schweflige [ $\text{KO}, \text{Cu}_2\text{O}, 2\text{S}^2\text{O}_2 = 2\text{CuS} + \text{KO}, \text{SO}_3 + \text{SO}_2$ ]. Es zer-fällt mit erhitztem Kali in gelbes Oxydulhydrat und unter-schwefligsaures Kali. Es löst sich schwer in Wasser. RAM-MELSBURG (*Pogg.* 56, 321).



	Krystallisirt.		RAMMELSBERG.
KO	47,2	20,24	17,86
Cu <sup>2</sup> O	72	80,87	31,40
2S <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	96	41,17	42,07
2HO	18	7,72	8,67



b. Mit 3 At. Kalisalz. — Fällt aus der gesättigten Lösung des Salzes a in wässrigem unterschwefligsauren Kali bei Weingeistzusatz als ein schweres Oel nieder, welches bald zu einer weissen Masse erstarrt. Löst sich leichter in Wasser, als a; die Lösung bleibt beim Kochen unzersetzt, aber Salzsäure entwickelt schweflige Säure und fällt Schwefel und dann Schwefelkupfer. Salzsaurer Baryt fällt aus der Lösung weisse Flocken des Barytdoppelsalzes, in Salzsäure löslich. Ueberschüssiges Ammoniak bildet eine farblose, sich an der Luft bläuende Flüssigkeit. RAMMELSBERG.

			RAMMELSBERG.
3KO	141,6	32,78	31,24
Cu <sup>2</sup> O	72	16,64	15,41
4S <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	192	44,39	46,10
3HO	27	6,24	7,25



G. Schwefligsaures Kupferoxydul-Kali. — Die nicht zu verdünnten Auflösungen von salpetersaurem Kupferoxyd und schwefligsaurem Kali, in der Kälte vermischt, geben einen gelben Niederschlag. Enthält 85,2 schwefligsaures Kupferoxydul auf 14,8 schwefligsaures Kali, welches letztere durch kochendes Wasser entzogen wird. In Wasser unlöslich. CHEVREUL (*Ann. Chim.* 33, 214).

H. Schwefelsaures Kupferoxyd-Kali. — Man löst reines oder kohlen-saures Kupferoxyd in wässrigem doppelt-schwefelsauren Kali, oder mischt einfach-schwefelsaures Kali mit einfach-schwefelsaurem Kupferoxyd, und lässt krystallisiren. F. C. VOGEL (*Schw.* 7, 40). Durch Erhitzen der Krystalle erhält man das trockne Salz als grüne zerreibliche Masse, welche in der Glühhitze unter Verlust von etwas Säure schmilzt. F. C. VOGEL. Nach dem Schmelzen abgekühlt, erstarrt es zu einer blauen Masse, welche bald unter Knistern und Bildung von Rissen zu Schuppen oder Pulver zerfällt. GRAHAM (*Phil. Mag. J.* 4, 418); BÖTTGER (*Pogg.* 30, 43).

Aus der wässrigen Lösung schießt das Salz in Verbindung mit 6 At. Krystallwasser an, in blassblauen Krystallen, mit denen des schwefelsauren Bittererdenammoniaks isomorph, MITSCHERLICH, und von 2,137 spec. Gew. KOPP. *Fig.* 84;  $l : u' \text{ oder } u = 104^\circ 30'$ ;  $l : a = 154^\circ 20'$ ;  $l : f = 116^\circ 20'$ ;  $u' : u = 107^\circ 35'$ ;  $u : t = 126^\circ 12'$ . BROOKS (*Ann. Phil.* 23, 118). — Die Krystalle verlieren bei  $100^\circ$  an der Luft 11,27 Proc. (2 At.) Wasser. GRAHAM. Sie lösen sich leicht in Wasser. F. C. VOGEL.

	Trocken.		Krystallisirt.		F. C. VOGEL. GRAHAM.	
KO	47,9	28,23	KO	47,9	21,84	21,42
CuO	40	23,92	CuO	40	18,08	18,00
2SO <sup>3</sup>	80	47,85	2SO <sup>3</sup>	80	36,16	36,08
			6HO	54	24,42	24,50

KO, SO<sup>3</sup> + CuO, SO<sup>3</sup> 167,9 100,00 + 6Aq 221,2 100,00 100,00 100,00

Beim Kochen setzt die wässrige Lösung ein hellgrünes Krystallpulver von *basischem Doppelsalz* ab, so dass die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit beim Abdampfen und Erkalten zwar noch Krystalle des einfachsauren Salzes liefert, aber zuletzt eine Mutterlange gibt, welche zweifach-schwefelsaures Kali hält. Das basische Krystallpulver ist nach einer Analyse = KO, 4CuO, 4SO<sup>3</sup>, 4Aq, doch gaben andere Proben desselben bei der Analyse abweichende Mengen, so dass es als veränderliches Gemenge von 2 basischen Salzen zu betrachten ist. Bei längerem Auskochen mit Wasser lässt es basisch-schwefelsaures Kupferoxyd, während das schwefelsaure Kali nebst wenig Kupferoxyd aus Wasser tritt. BRUNNER (*Pogg.* 15, 476; 32, 221). Auch GRAHAM erhielt beim Kochen der Lösung das basische Salz, und fand, dass es sich beim Waschen zersetzte.

I. *Selensaures Kupferoxyd-Kali*. — Verhält sich dem schwefelsauren Kupferoxyd-Kali ähnlich. MITSCHERLICH.

K. *Halb-Iodkupferkalium*. — Von BECQUEREL auf galvanischem Wege (I, 355) in weissen Nadeln erhalten.

L. *Halb-Chlorkupferkalium*. — Man kocht wenig Wasser über Halblechlkupfer, fügt dazu so lange Chlorkalium, bis sich alles Halblechlkupfer gelöst hat, und kühlt im verschlossenen Gefäße zum Krystallisiren ab. — Wasserfreie regelmässige Oktaeder = 2KCl, Cu<sup>2</sup>Cl. MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* 78, 384). — BECQUEREL erhielt dieselbe oder eine ähnliche Verbindung, in Tetraedern angeschossen, auf galvanischem Wege (I, 354).

M. *Einfach-Chlorkupferkalium*. — Man erkaltet ein concentrirtes Gemisch von salzsaurem Kupferoxyd und Salmiak. Quadratisches Oktaeder = KCl, CuCl + 2Aq. MITSCHERLICH. Doppelt sechseitige Pyramide. JACQUELAIN. In Wasser und Weingeist löslich. BERZELIUS (*Pogg.* 18, 458). vgl. BOULLAY (*J. Pharm.* 12, 639); GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 32).

	Trocken.		Krystallisirt.		JACQUELAIN.	
K	39,8	27,61	K	39,8	24,50	24,50
Cu	32	22,52	Cu	32	20,00	19,81
2Cl	70,8	49,86	2Cl	70,8	44,25	43,87
			2HO	18	11,25	11,82

KCl, CuCl 142 100,00 + 2Aq 160 100,00 100,00

N. *Fluor-Kupferkalium*. — KF, CuF. — Blass blaugrüne, körnige, leicht in Wasser lösliche Krystalle. BERZELIUS.

#### Kupfer und Natrium.

A. *Kupferoxyd-Natron*. — a. Auch das Natronhydrat löst beim Schmelzen Kupferoxyd auf. BERZELIUS. — b. Eben

so löst sich das Kupferoxydhydrat ein wenig in wässrigem Natron. **PROUST.**

**B. Kohlensaures Kupferoxyd-Natron.** — a. Wässriges kohlensaures Natron, besonders zweifachsaures, löst etwas kohlensaures Kupferoxyd mit blassblauer Farbe.

b. Kohlensaures Natron löst vor dem Löthrohre auf Platin das Kupferoxyd zu einem in der Hitze grünen, durchsichtigen, nach dem Erstarren weissen, undurchsichtigen Glase auf. **BERZELIUS.**

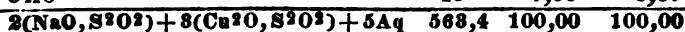
c. Auf galvanischem Wege (r, 355) erhält man blaugrüne seidenglänzende Nadeln, aus welchen heissess Wasser kohlensaures Natron aufnimmt unter Abscheidung von braunem kohlensauren Kupferoxyd. **BECQUEREL.**

**C. Borax** bildet mit Kupferoxyd in der äussern Löthrohrflamme ein klares, blaugrünes Glas; dieses wird in der innern Flamme, noch schneller bei Zusatz von Zinn, durch Bildung von Oxydul, entfärbt, wird aber dann im Augenblicke des Erstarrens scharlachroth und undurchsichtig. **BERZELIUS.**

**D. Mit Phosphorsalz** bildet das Kupferoxyd in der äussern Löthrohrflamme eine blaugrüne Perle; diese, in der innern Flamme behandelt, wird bei grösserem Kupfergehalt im Augenblick des Erstarrens undurchsichtig roth oder braunroth, bei geringerem klar rubinroth; bei noch geringerem ist zur Hervorbringung der rothen Farbe Zusatz von Zinn nöthig; nach augenblicklichem Blasen erstarrt das farblose Glas beim Erkalten zu einer rothen undurchsichtigen Masse. **BERZELIUS.**

**E. Unterschweifligsaures Kupferoxydul-Natron.** — a. **3 At. Kupfersalz auf 2 Natronsatz.** — Ein kaltes wässriges Gemisch von unterschweifligsaurem Natron und überschüssigem schwefelsauren oder essigsauren Kupferoxyd gibt in kurzer Zeit einen dicken, eigelben, krystallischen Niederschlag, welchen man schnell auf dem Filter sammelt, mit Wasser wäscht, welches wenig Essigsäure hält, und schnell im Vacuum über Vitriolöl trocknet. Bei der Bildung dieses Salzes entsteht Schwefelsäure, was man leicht bei Anwendung von essigsaurem Kupferoxyd statt des schwefelsauren wahrnimmt. Sind die Lösungen beim Mischen warm, so entsteht ein brauner Niederschlag; auch der gelbe bräunt sich, wenn man zu langsam filtrirt und wäscht, und wenn er gelinde erwärmt wird. — Vitriolöl zersetzt das Salz sogleich; verdünnte Schwefelsäure entwickelt beim Kochen schweflige Säure, fällt Schwefelkupfer, und färbt sich durch gelöstes Kupferoxyd grünlich. Kalte Salzsäure verwandelt das Salz, ohne eine Spur schwefliger Säure zu entwickeln, in eine weisse Masse; erhitzt, entwickelt sie schweflige Säure, fällt Schwefelkupfer und nimmt Kupferoxydul auf. Kalilauge scheidet aus dem Salze Kupferoxydulhydrat aus; Ammoniak löst das Salz mit braungeber Farbe, die an der Luft bald in Dunkelblau übergeht. — Das Salz löst sich schwer in Wasser, leicht in wässrigem unterschweifligsauren Natron, nicht in Weingeist. **C. LENZ (Ann. Pharm. 40, 99).**

			LENZ.
2 NaO	62,4	11,08	11,20
3 Cu <sup>2</sup> O	216	38,84	37,27
5 S <sup>2</sup> O <sub>3</sub>	240	42,59	42,67
5 HO	45	7,99	8,66



b. 1 At. Kupfersalz auf 3 Natronsals. — Aus der Lösung von a in wässrigem unterschwefligsauren Natron schlägt Weingeist ein weißes Salz nieder. C. LENZ, RAMMELSBURG (*Pogg.* 56, 323).

			RAMMELSBURG.
3 NaO	93,6	24,92	23,93
Cu <sup>2</sup> O	72	19,17	20,30
4 S <sup>2</sup> O <sub>3</sub>	192	51,13	51,13
2 HO	18	4,79	4,64



F. Schwefelsaures Kupferoxyd-Natron. — Aus der Lösung von Kupfervitriol und Glaubersalz schießt jedes dieser beiden Salze für sich an; aber aus der von Kupfervitriol und 2fach-schwefelsaurem Natron erhält man zwar anfangs auch Krystalle von Glaubersalz und Kupfervitriol für sich, aber später auch kleine, zu einer Rinde vereinigte Krystalle des Doppelsalzes, welche 2 At. Wasser zu enthalten scheinen. Das Salz lässt sich leicht entwässern, schmilzt bei anfangender Glühhitze, ohne Säure zu verlieren, und erstarrt beim Erkalten zu einer blauen Masse, welche nicht zerspringt, wie das Kalidoppelsalz. Das Salz zerfließt langsam an der Luft, und wird durch Wasser in die beiden einfachen Salze zerlegt. GRAHAM (*Phil. Mag.* J. 4, 420).

G. Halb-Chlorkupfernatrrium. — Von BECQUEREL auf galvanischem Wege (I, 354) in wasserhellen Oktaedern erhalten, welche sich bei längerer Dauer des Versuches grün färben. — Das Halbchlorkupfer löst sich reichlich in Kochsalzlösung zu einer farblosen Flüssigkeit, welche mit fixen Alkalien einen pomeranzengelben, und mit Einfachcyaneisenkalium einen weißen Niederschlag gibt. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 51, 352).

#### Kupfer und Baryum.

A. Kupfer-Baryum? — a. CLARKE (*Gib.* 63, 374) erhielt vor dem Knallgasgebläse aus Baryum und Kupfer ein goldgelbes Gemisch. — b. LAMPADIUS (*Schw.* 15, 146) bereitete durch Weißglühen von 4 Th. Baryt mit 4 Kupfer und 1 Kohlenstaub eine Substanz, welche an der Luft zu Baryt und Kupferoxyd (?) zerfiel.

B. Kupferoxyd-Baryt? — Kupferoxyd, aus seiner sauren Auflösung durch Baryt gefällt, reift 1 bis 2 Procent Baryt mit sich nieder, nicht durch Wasser entziehbar. GOUVELLE.

C. Schwefel-Kupferbaryum. — 10 Th. geglühter Kupfervitriol, mit 5 schwefelsaurem Baryt im Kohlentiegel weißgeglüht, liefern 8,1 Th. geschmolzenes, dichtes, sprödes, sehr blättriges, bleigraues Schwefelmetall, einige Kupfer-

Gmelin, Chemie B. III.

körner haltend, an der Luft schnell auswitternd. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, 247).

D. *Halb-Chlorkupferbaryum*. — Von BECQUEREL auf galvanischem Wege (I, 354) erhalten.

#### Kupfer und Calcium.

A. *Kupferoxyd-Kalk*? — Kalk entzieht der ammoniakalischen Lösung das Kupferoxyd. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 41, 237).

B. *Schwefel-Kupfercalcium*. — Durch Weissglühen von 10 Th. trockenem Kupfervitriol mit 5 krystallisirtem Gyps im Kohlentiegel erhält man 6,47 Th. gut geschmolzenes, bläsiges, bleigraues Schwefelmetall mit eingesprengten Kupferkörnern, aus welchem Essigsäure, unter Entwicklung von Hydrothion, blofs den Kalk löst. BERTHIER.

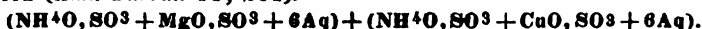
C. 1 At. *Flussspath* kommt mit 1 At. *Kupfervitriol* bei starkem Rothglühen in dünnen Fluss, und liefert beim Erkalten eine dichte weisse (gewöhnlich durch etwas freiwerdendes Kupferoxyd blass ziegelroth gefärbte) Masse von glänzendem krystallisch-körnigen Bruche, aus welcher Wasser das schwefelsaure Kupferoxyd auszieht. Aber bei heftigerem Glühen entweicht die Schwefelsäure in zersetzter Gestalt, und es bleibt ein Gemenge von Flussspath und Kupferoxyd. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 43, 300).

#### Kupfer und Magnium.

A. *Schwefel-Kupfermagnium*. — Durch Weissglühen von Kupfervitriol mit Bittersalz im Kohlentiegel. Die geschmolzene Masse hält Bittererde beigemengt. BERTHIER.

B. *Schwefelsaure Kupferoxyd-Bittererde*. — Krystallisirt bei vorherrschendem Bittersalz in der Form des Elaeovitriols, mit 7 At. Krystallwasser, und bei vorwaltendem Kupfervitriol in der Form dieses Salzes mit 5 At. Wasser. MITSCHERLICH. Bittersalz löst sich schnell in einer gesättigten Kupfervitriollösung; der ungelöste Theil des Bittersalzes verwandelt sich dann allmählig in das Doppelsalz. KARSTEN.

C. *Schwefelsaures Kupferoxyd-Bittererde-Ammoniak*. Schiefst aus dem wässrigen Gemisch von schwefelsaurem Bittererde-Ammoniak und schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak in blassblauen Krystallen von der Form des schwefelsauren Bittererde-Ammoniaks an. BETTE (*Ann. Pharm.* 14, 284).



			BETHE.
2 NH <sub>3</sub>	34	8,95	9,20
MgO	20	5,25	4,54
CuO	40	10,53	10,78
4 SO <sub>3</sub>	160	42,11	40,96
14 HO	126	33,16	34,52
	380	100,00	100,00

#### Kupfer und Aluminium.

A. *Alaunerde-Kupferoxyd*. — Fällt beim Versetzen von B mit Ammoniak nieder, ohne dass ein Ueberschuss des Ammoniaks das Kupferoxyd auszuziehen vermag.

**B. Fluor-Aluminiumkupfer.** —  $\text{CuF} \cdot \text{Al}^2\text{F}^3$ . — Blassblaugrüne [wasserhaltende?] Nadeln, sehr langsam, aber völlig in Wasser löslich. **BERZELIUS**.

#### Kupfer und Zirkonium.

**Zirkonerde-Kupferoxyd.** — Bei der Fällung eines mit Kupferoxydsalz gemischten Zirkonerdesalzes durch überschüssiges Ammoniak reißt die Zirkonerde Kupferoxyd mit sich nieder, nicht durch Ammoniak ausziehbar, und bildet damit einen himmelblauen, nach dem Glühen smaragdgrünen Niederschlag. In noch feuchtem Zustande tritt er an kohlen-saures Ammoniak einen Theil des Kupferoxyds ab, lässt sich aber nicht völlig entfärben. Klee- oder Essig-Säure vermögen das Kupferoxyd nicht abzuscheiden. **BERTHIER** (*Ann. Chim. Phys.* 59, 195).

#### Kupfer und Silicium.

**A. Silicium-Kupfer.** — a. Das Silicium lässt sich vor dem Löthrohr mit Kupfer zu einem ductilen Korn zusammenschmelzen, welches beim Auflösen in Säuren ein Skelett von Kieselerde lässt. **BERZELIUS** (*Pogg.* 1, 220). — b. Durch heftiges Weissglühen des Kupfers mit Kieselerde und Kohlenpulver erhält man eine etwas kohlenstoffhaltende Verbindung, die sich in Salpetersäure ganz auflöst; die Auflösung gibt beim Abdampfen 3 Procent Kieselerde. **BERZELIUS** (*Gib.* 36, 100).

**B. Kieselsaures Kupferoxyd.** — a. *Einfach.* — a. *Einfach-gewässert.* — *Kupfersmaragd* oder *Dioplas.* — Xsystem 3 u. 8gliedrig. Stumpfes Rhomboeder, als Grundform. *Fig.* 141.  $r^3 : r^5 = 126^\circ 17'$ ; minder stumpfes Rhomboeder  $r^3 : r^5 = 95^\circ 48'$ , oft mit abgestumpften Bandkanten. *Fig.* 145. Spec. Gew. 3,278. Von der Härte des Apatits. Durchsichtig, smaragdgrün. — Färbt sich in der äußern Löthrohrflamme unter Wasserverlust schwarz (und färbt die Flamme grün, **KOBELL**), in der innern roth, ohne zu schmelzen. Gibt mit weniger kohlen-saurem Natron auf der Kohle ein trübes rothes Glas mit einem Kupferkorn; geht mit mehr kohlen-saurem Natron in die Kohle unter Rücklassung von Kupfer. Löst sich leicht in Borax mit den Reactionen des Kupfers zu einer Kugel, welche, so oft sie nach dem Erkalten in die äußere Flamme gebracht wird, diese einen Augenblick grün färbt, und welche in der innern Flamme reducirtes Kupfer liefert. Löst sich in Phosphorsalz mit den Reactionen des Kupfers und unter Abscheidung des Kieselskeletts. **BERZELIUS**. Löst sich in erwärmter Salz- oder Salpeter-Säure unter Gallertbildung.

<i>Kupfersmaragd.</i>				<b>Hess.</b>	<b>VAUQUELIN.</b>
<b>CaO</b>				<b>3,39</b>	
<b>MgO</b>				<b>0,22</b>	
<b>CuO</b>	<b>40</b>	<b>50,00</b>		<b>45,10</b>	<b>45,46</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>31</b>	<b>38,75</b>		<b>36,85</b>	<b>48,19</b>
<b>HO</b>	<b>9</b>	<b>11,25</b>		<b>11,52</b>	<b>11,36</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>				<b>2,36</b>	
<b>CuO, SiO<sub>2</sub> + Aq</b>				<b>99,44</b>	<b>100,00</b>

**β. Zweifach-gewässert.** — *Kieselmalachit* oder *Kieselpupfer*. — Nierenförmig, kugelig, traubig; von muschligem Bruche und 2,0 bis 2,2 spec. Gew. Härter als Gyps. Wenig durchscheinend oder undurch-

sichtig. Spangrün oder himmelblau. — Verhält sich vor dem Löthrohre, wie der Kupfersmaragd. Wird durch Salzsäure zersetzt unter Abscheidung nicht gallertartiger Kieselerde.

	<i>Kieselmalachit.</i>		V. KOBEILL.		BERTHIER.		BOWEN
			a	b	c	d	e
CuO	40	44,94	40,00	39,9	42,73	35,1	45,18
SiO <sub>2</sub>	31	34,83	36,54	35,0	38,67	35,4	37,25
2HO	18	20,23	20,20	21,0	23,60	28,5	17,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1,00	3,0			
Quarz			2,10	Thon 1,1	Quarz 1,0		

CuO, SiO<sub>2</sub> + 2Aq 89 100,00 99,84 100,0 100,00 100,0 99,43

a. Von Bogolowsk. Bei der Auflösung in Kalilauge bleiben 2,1 Proc. Quarz zurück (*Kastn. Arch.* 23, 103). — b. Von Bogolowsk (*Ann. Chim. Phys.* 51, 396). — c. Von Canavelles. Zuvor durch Ammoniak vom beigemengten Malachit befreit; nach Abzug von 12,7 Proc. beigemengtem Quarz. — d. Von Sommerville, New-Yersey; BERTHIER nimmt darin 4 At. Wasser an. — e. Ebendaher (*Schw.* 43, 314).

b. *Vierfach.* — Das in Wasser gelöste Wasserglas gibt mit Kupferoxydsalzen einen grünblauen Niederschlag, der seine Farbe auch in der Siedhitze behält. FUCHS. Vierfachkieselsaures Natron fällt das salpetersaure Kupferoxyd reichlicher; als ätzendes Natron. WALCKER.

c. *Fluorsilicium-Halbfuorkupfer.* — Cu<sup>2</sup>F, SiF<sup>2</sup>. — Kupferroth, dem Halbfuorkupfer ähnlich. Verhält sich wie dieses beim Ansetzen im feuchten Zustande an die Luft. Schmilzt bei höherer Temperatur und entwickelt unter Kochen Fluorsiliciumgas. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 199).

d. *Fluorsilicium-Einfachfuorkupfer.* — CuF, SiF<sup>2</sup> + 7Aq. — Die Lösung des Kupferoxyds in dreifach-flusssäurer Kieselerde gibt beim freiwilligen Verdunsten blaue, durchsichtige Rhomboeder und 6seitige Säulen. Sie verwittern an der Luft, hellblau und undurchsichtig werdend, unter Verlust von 2 At. Wasser. Sie lösen sich leicht in Wasser. BERZELIUS.

E u. F. Das Kupferoxydal bildet mit den Glasflüssen bald blutrothe, durchsichtige, bald braunrothe, undurchsichtige Massen; das Kupferoxyd ertheilt ihnen, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verringern, eine blaue oder grünblaue Farbe.

#### Kupfer und Titan.

*Fluor-Titankupfer; gewässert.* — Durch Vermischen der beiden einfachen Salze. Lange, blassblaugrüne Nadeln, mit Ausnahme der Farbe, völlig dem Fluor-Titanmagnium (II, 451) gleichend, in reinem Wasser mit theilweiser Zersetzung, in säurehaltigem vollständig und leicht löslich. BERZELIUS.

#### Kupfer und Scheel.

A. *Scheel-Kupfer.* — Bräunlichkupferroth, poros, ziemlich dehnbar. DE LUYART.

**B. Scheelsaures Kupferoxyd. — a. Einfach.** — Kupfersalze fallen aus einfach-scheelsaurem Kali ein hellgrünes Pulver, welches beim Erhitzen unter Verlust seines Wassers gelbbraun wird, beim Rothglühen schmilzt, und beim Erkalten zu einer schokoladebraunen Krystallmasse erstarrt, in deren Höhlungen sich Krystalldrusen finden, welche unter dem Mikroskop durchsichtige dunkelweingelbe 6seitige Säulen zeigen. Das ungeglühte Salz löst sich nicht in Wasser, geht aber bei längerem Auswaschen durchs Filter unter milchiger Trübung des Filtrats. Es löst sich in Phosphorsäure, Essigsäure und Ammoniak, nicht in Kleesäure. ANTHON.

Geglüht.			ANTHON.	Lufttrocken.			ANTHON.
CuO	40	25	25,84	CuO	40	22,47	23
WO <sub>3</sub>	120	75	74,16	WO <sub>3</sub>	120	67,42	66
				2HO	18	10,11	11
CuO, WO <sub>3</sub>	160	100	100,00	+2Aq	178	100,00	100

**b. Zweifach.** — Der mit zweifach-scheelsaurem Alkali erhaltene hellgrüne Niederschlag wird beim Glühen unter Wasserverlust braun, schmilzt etwas, erhält blumenkohlartige Auswüchse, und färbt sich endlich dunkelbleigrau. Ungeglüht schwillt er in Salpetersäure gallertartig auf, ohne sich zu lösen. Auch in Wasser löst er sich nicht, aber in Ammoniak. ANTHON (*J. pr. Chem.* 9, 346).

Geglüht.			ANTHON.	Lufttrocken.			ANTHON.
CuO	40	14,29	13,64	CuO	40	12,66	12
2WO <sub>3</sub>	240	85,71	86,36	2WO <sub>3</sub>	240	75,95	76
				4HO	36	11,39	12
CuO, 2WO <sub>3</sub>	280	100,00	100,00	+4Aq	316	100,00	100

**C. Dreifach-Schwefelscheelkupfer.** — CuS, WS<sup>3</sup>. — Leberbrauner, und nach dem Sammeln dunkelbrauner Niederschlag. BERZELIUS.

#### Kupfer und Molybdän.

**A. Molybdän-Kupfer.** — Blasskupferroth; dehnbar, wenn das Molybdän nicht vorschlägt. HJELM.

**B. Molybdänsaures Kupferoxyd.** — Gelbgrüner, schwer in Wasser löslicher, durch Säuren und durch Alkalien zersetzbarer Niederschlag. BERZELIUS.

**C. Dreifachschwefelmolybdän-Einfachschwefelkupfer.** — CuS, MoS<sup>3</sup>. — Schwarzbrauner Niederschlag. BERZELIUS.

**D. Vierfachschwefelmolybdän-Einfachschwefelkupfer.** — CuS, MoS<sup>4</sup>. — Dunkelrother, sich beim Ansammeln heller färbender Niederschlag. BERZELIUS (*Pogg* 7, 287).

#### Kupfer und Vanad.

**Vanadsaures Kupferoxyd. — a. Einfach.** — Das wässrige Gemisch eines Kupfersalzes mit einfach-vanadsaurem Alkali gibt erst bei Weingeistzusatz einen Niederschlag, welcher gelb ist, sich in Wasser löst, und bei dessen Ver-



dunsten als eine dunkelgelbe amorphe Masse bleibt. — **b. Zweifach.** — Scheidet sich aus dem wässrigen Gemisch von Kupfervitriol und zweifach-vanadisaurem Kali allmählig als eine gelbe krystallische Rinde. **BERZELIUS.**

Der *Volborthit* scheint *basisch vanadisaures Kupferoxyd* zu sein. — Zu Büscheln vereinigte olivenfarbige Nadeln von grüngelbem Pulver und 3,55 spec. Gew. Gibt beim Erhitzen unter Schwärzung etwas Wasser; schmilzt leicht auf der Kohle ohne Rauch und Beschlag, und gesteht bei stärkerem Erhitzen zu einer graphitartigen Schlacke, welche Kupferkörner hält. Liefert mit kohlensaurem Natron auf Kohle sogleich Kupfer. Löst sich in Borax oder Phosphorsalz mit schön grüner Farbe. Die Lösung in nicht zu viel Phosphorsalz färbt sich auf Platindrath in der innern Flamme grün, in der äußern gelb, welche Farben beim Abkühlen lebhafter werden; mit Zinn läuft die Kugel rothbraun an. — Löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Chlorgas; die Lösung in mäßig starker Salpetersäure setzt über Nacht ziegelrothe Vanadsäure ab. Löst sich nicht in Wasser. **Hess (J. pr. Chem. 14, 52).**

### Kupfer und Chrom.

#### **A. Chromsaures Kupferoxyd. — a. Ueberbasisch?**

Wird als schön grüne Farbe nach folgenden Vorschriften dargestellt: 1. Man fügt zu der Lösung von 48 Th. Kupfervitriol und 2 Th. zweifach-chromsaurem Kali 2 Th. Pottasche und 1 Th. Kreide, presst den sich erzeugenden Niederschlag aus, trocknet und pulvert. Die Farbe ist nicht so schön, wie das Schweinfurter Grün. **JUCH (J. pr. Chem. 29, 204).** [Nach dieser Vorschrift möchte der Niederschlag 2 At. Kupferoxyd auf 1 Chromsäure halten. Die vorgeschriebene Menge von Kupfervitriol scheint viel zu groß zu sein.] — 2. Man fügt zu der Lösung von 2 Th. Kupfervitriol und 1 Th. zweifach-chromsaurem Kali zwischen 20 bis 30° allmählig Ammoniak, bis der zuerst erzeugte rothbraune Niederschlag [von Salz b?] grün geworden ist; bei zu viel Ammoniak würde er sich mit grüner Farbe lösen. Bei richtiger Temperatur und richtigem Verhältnisse des Ammoniaks ist die Farbe sehr lebhaft; der bei unrichtiger Temperatur erzeugte Niederschlag verliert beim Auswaschen alle Chromsäure und wird zu blauem Oxydhydrat. **LYKKAUF (J. pr. Chem. 22, 448).**

**b. Basisch?** — 1. Einfach-chromsaures Kali gibt mit neutralen Kupfersalzen einen gelbbraunen, nach dem Trocknen kastanienbraunen Niederschlag. **VAUQUELIN.** Nach völligem Ausfärben mit heißem Wasser erscheint das Salz heller, nach völligem Trocknen gelbbraun, wie Eisenoxydhydrat. **BÖTTGER.** Tröpfelt man einfach-chromsaures Kali in kochende Kupfervitriollösung, so geht ihre blaue Farbe durch Grün und Gelb in Roth über, und hierauf entsteht ein brauner Niederschlag, der zuletzt dunkelrothbraun wird. **BÄNSCH (Pogg. 55, 97).** Der Niederschlag tritt an kochendes Wasser viel zweifach-chromsaures Kali ab. **Gm.** — 2. Durch Behandeln des kohlensauren Kupferoxyds mit nicht überschüssiger Chromsäure erhält man das Salz von gelbbrauner Farbe. **BÖTTGER.** — Kali oder Natron entziehen dem Salze alle Chromsäure, in der Kälte blaues Oxydhydrat, in der Hitze schwarzes Oxyd abscheidend. **BÖTTGER.** — Löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure und, mit grüner Farbe, in Ammoniak.

**c. Einfach?** — Zweifach-chromsaures Kali fällt nicht die Kupfersalze. **MOHR.** Die Lösung des Kupferoxydhydrats in wässriger Chromsäure liefert beim langsamen Verdunsten,

wobei sie auswittert, durchsichtige grüne Krystalle von der Form des Kupfervitriols und 2,262 spec. Gew., 33,5 Proc. Wasser haltend. Sie werden beim Entwässern weiß, und beim Befeuchten mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung wieder grün. Sie lösen sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist. Kopp (Ann. Pharm. 42, 93). Mir gelang es nicht, dieses Salz zu erhalten. Das kohlensaure Kupferoxyd löste sich sparsam in wässriger Chromsäure, und die braungelbe Lösung gab beim Abdampfen einen nicht krystallischen Rückstand, aus welchem Wasser Chromsäure mit wenig Kupferoxyd zog, während ein dunkelbraunes Pulver blieb. Gm.

**B. Chromsaurer und Kupferoxyd-Ammoniak.** — Einfach-chromsaurer Kupferoxyd liefert mit wässrigem Ammoniak eine prächtig dunkelgrüne Lösung, welche sich am Lichte nicht entfärbt, und welche sowohl beim Abdampfen, als bei behutsamem Säurezusatz wieder chromsaurer Kupferoxyd liefert. VUAFLEAT (J. Pharm. 10, 807). Die grüne Lösung, mit starkem Weingeist übergossen, setzt chromsaurer und Kupferoxyd-Ammoniak als ein dunkelgrünes Pulver ab, welches aufs Filter gebracht und mit Weingeist gewaschen wird. Es zersetzt sich bei längerem Aufbewahren. In heissem Wasser zerfällt es in sich lösendes chromsaurer Ammoniak und in ein hellgrünes Pulver, welches mit Kali Ammoniak entwickelt, also ein basisches Doppelsalz ist. R. BÖTTGER (Beitr. 2, 77).

#### Kupfer und Uran.

**Phosphorsaurer Uranoxyd-Kupferoxyd.** — *Kupfer-uranoglimmer, Chalkolith.* Mit dem Kalk-Uranoglimmer (II, 622) isomorph. Zeisiggrün. Verhält sich vor dem Löthrohr dem Kalkuranoglimmer ähnlich, gibt aber mit kohlensaurem Natron auf der Kohle in der innern Flamme ein Kupferkorn, bisweilen durch Arsengehalt weiß gefärbt; und mit Phosphorsalz und Zinn die Reactionen des Kupferoxyduls. BERZELIUS. Färbt, mit Salzsäure befeuchtet, in der Zange die Löthrohrflamme blau. Sein Pulver färbt sich beim Kochen mit Kali dunkelbraun, zum Theil ochergelb. v. KOBELL. Er löst sich leicht in Säuren.

				BERZELIUS. PHILLIPS. Cornwall.	
CuO	40	8,48	8,44	9,0	
2U <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	288	61,09	60,25	60,0	
PO <sub>5</sub>	71,4	15,15	15,57	16,0	
8HO	72	15,28	15,05	14,5	
AsO <sub>5</sub> , F, Sn, Pb, Fe			Spur		
Bergart			0,70	0,5	
CuO, 2U <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , PO <sub>5</sub> + 8Aq	471,4	100,00	100,01	100,0	

#### Kupfer und Mangan.

**A. Kupfer-Mangan.** — Röthlichweiß, sehr streckbar; läuft nach längerer Zeit grün an. BERGMAN.

**B. Manganhyperoxyd-Kupferoxyd.** — Findet sich unrein als *Kupfermanganerz*. Das von Kamsdorf entwickelt beim Glühen Sauerstoffgas, Wasser und eine Spur Ammoniak; schmilzt in der äussern Löthrohrflamme, dieselbe grün färbend, zur Kugel; schmilzt auf der

Kohle zu einer Schlacke. Löst sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung zu einer erst braunen, dann grünen Flüssigkeit. Lässt sich betrachten als  $\text{MO}, 2\text{MnO}_2 + 2\text{Aq}$ , wobei unter MO, aufser CuO und vielen andern Basen auch MnO zu verstehen ist, sofern das Mangan ungefähr zu  $\frac{1}{10}$  als  $\text{MnO}_2$  und zu  $\frac{1}{10}$  als MnO im Mineral anzunehmen ist. **RAMMELSBERG** (*Pogg.* 54, 546. — Das Kupfermanganerz von Schlackenwalde liefert beim Glühen Wasser, aber kein Sauerstoffgas. **KARSTEN** (*Schw.* 66, 8). [Scheint hiernach ein verschiedenes Erz zu sein, ungefähr  $\text{CuO}, 6\text{Mn}_2\text{O}_3 + 16\text{Aq}$ .]

	RAMMELSBERG.	BÖTTGER.	KARSTEN.
	K a m s d o r f.		Schlackenwalde.
KO	0,52	0,65	Spur
BaO	1,64	1,69	
CaO	2,35	2,85	
MgO	0,69		
CoO + NiO	0,49	0,14	
CuO	14,67	16,85	4,80
MnO	49,99	52,22	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 74,10
O	8,91	9,14	
HO	14,46	16,94	20,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,70	1,89	0,12
SiO <sub>2</sub>	2,74		CaO, SO <sub>3</sub> 1,05
	101,06	103,36	100,17

C. Uebermangansaures Kupferoxyd. — Zerfließlich. **MITSCHERLICH**.

#### Kupfer und Arsen.

A. **Arsen-Kupfer**. — a. **Arsenarmes**. — Durch 0,15 Proc. Arsen wird das Kupfer etwas kaltbrüchig und sehr rothbrüchig. **KARSTEN**.

b. **Viertel**. — 100 Th. Kupferfeile, mit gleichviel Arsen erhitzt, liefern, ohne Feuerentwicklung, 158,5 geschmolzenes Arsenkupfer, welches weißgrau, spröde und feinkörnig ist. **GEHLEN**. Eine ähnliche Verbindung, welche zum Theil *Weißkupfer* oder *weißer Tombak* genannt wird, erhält man durch Glühen des Kupfers mit arseniger Säure und schwarzem Fluss.

c. **Drittel**. — 1. Man leitet über trocknes Chlorkupfer Arsenwasserstoffgas, wobei sich salzsaures Gas entwickelt.  $3\text{CuCl} + \text{AsH}_3 = \text{Cu}_3\text{As} + 3\text{HCl}$ . — 2. Man leitet Arsenwasserstoffgas durch Kupfervitriollösung.  $3(\text{CuO}, \text{SO}_3) + \text{AsH}_3 = \text{Cu}_3\text{As} + 3\text{HO} + 3\text{SO}_3$ . **KANE** (*Pogg.* 44, 471). — Der Niederschlag ist schwarz. **DUMAS**. Leitet man Arsenwasserstoffgas über trocknes schwefelsaures Kupferoxyd, so wird es reichlich unter starker Entwicklung von Wärme und Wasser absorbirt, eine schwarze Masse bildend,  $= \text{Cu}_3\text{As}, 3\text{SO}_3$ , also gleichsam schwefelsaures Arsenkupfer. Wasser zieht die Schwefelsäure aus, und lässt Arsenkupfer. **KANE**.

B. **Arsenigsaures Kupferoxyd**. — a. **Einfach**? — **SCHNELL'sches** oder **Schwedisches Grün**. — Durch Vermischen des arsenigsauren Kali's mit einem aufgelösten Kupfersalze oder der wässrigen Säure mit Kupferoxydammoniak. Zu der heißen wässrigen Lösung von 22 Th. Kupfervitriol fügt **SCHNELL** die heiße und filtrirte Lösung von 22 Th. Pottasche und 11 arseniger Säure nach und nach unter fleißigem Umrühren. — **Zeisigrüner Niederschlag**. — Entwickelt in der Hitze arsenige Säure und Wasser, und

hinterlässt Kupferoxyd. PROUST (*N. Gehl.* 3, 432). Der braune Rückstand ist ein Gemenge von Arsenkupfer und arsensaurem Kupferoxyd, welches letztere sich durch verdünnte Salpetersäure ausziehen lässt. SIMON (*Pogg.* 40, 440). — Zerfällt mit Kalilauge, schneller beim Erhitzen, in arsensaures [und arsenigsaures?] Kali und in Kupferoxydul. VAUQUELIN (*J. Pharm.* 9, 230), BONNET (*Pogg.* 37, 300). Löst sich in Ammoniak ohne Farbe, wahrscheinlich als Arsensäure und Kupferoxydul.

BERZELIUS (*Lehrb.*). Verwandelt sich beim Erwärmen mit wässriger schwefliger Säure in Oxydul. A. VOGEL. — Arsenige Säure, in Dampf-gestalt durch glühendes Kupferoxyd geleitet, wird nicht absorbiert. Gm.

Das *Papagaiengrün* ist arsenigsaures Kupferoxyd mit Stärkekleister zusammengeknetet. — Manches *Braunschweiger Grün* und manches *Neuwieder Grün* wird bereitet durch Fällen von 100 Th. gelöstem Kupfer-vitriol durch eine Lösung von 12 bis 15 Th. arseniger Säure und 20 Th. Pottasche, und hierauf durch überschüssige Kalkmilch, wodurch sich Gyps beimgt. Gepulvert kommt es auch als *Berggrün* in den Handel. — Beim *Pickelgrün* fällt man den Kupfervitriol durch eine Lösung der arsenigen Säure in überschüssigem kohlen-sauren Kali, so dass sich dem Niederschlage kohlen-saures Kupferoxyd beimgt. — Beim *Mineralgrün* fällt man 100 Th. Kupfervitriol zuerst durch eine Lösung von 10 bis 12 Th. arseniger Säure und hierauf durch überschüssige Aetzlauge, aus 90 Th. Pottasche und 80 Kalk bereitet. Diese Farbe ist dunkelgrün, von muschligem Bruche. GENTLE.

Wegen *Schweifurter*, *Wiener* und *Mitis-Grün* s. *Essigsäure*.

b. *Saures*. — Die Lösung des kohlen-sauren Kupferoxyds in überschüssiger wässriger arseniger Säure wird weder durch Säure, noch durch Alkali gefällt, und lässt beim Abdampfen ein gelbgrünes Salz. BERZELIUS.

C. *Arsensaures Kupferoxyd*. — a. *Achtel?* — *Kupfer-glimmer*. — Xsystem 3 u. 8gliedrig. Stark entschleitetes spitzes Rhomboeder, *Fig.* 153;  $r^3 : r^5 = 68^\circ 41'$ ; leicht spaltbar nach p. Spec. Gew. 2,5 bis 2,6. Weich; durchsichtig, smaragdgrün. — Verknistert heftig vor dem Löthrohr, dessen Flamme durch die abspringenden Theilchen grün färbend; schmilzt auf der Kohle ohne Verpuffung, aber mit Arsengeruch zu einem grauen spröden Metallkorn, welches, mit kohlen-saurem Natron umgeschmolzen, zu geschmeidigem Kupfer wird. v. KOBELL.

<i>Kupferglimmer.</i>		CHENEVIX. VAUQUELIN.	
8 CuO	320	58,98	39
AsO <sup>5</sup>	115	21,18	42
12 HO	108	21	17
8 CuO, AsO <sup>5</sup> + 12 Aq	543	100,00	99

b. *Fünftel*. — a. *Zweifach-gewässert*. — *Erinit*. — Besteht aus concentrischen Schalen mit rauhen Flächen, durch die Enden sehr kleiner Krystalle gebildet. Spec. Gew. 4,043. Matt, an den Kanten durchscheinend, smaragdgrün ins Apfelgrüne. TURNER (*Edinb. J. of Sc.* 9, 93; auch *Pogg.* 14, 228).

<i>Erinit.</i>		TURNER.	
5 CuO	200	60,06	59,44
AsO <sup>5</sup>	115	34,54	33,78
2 HO	18	5,40	5,01
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>			1,77
5 CuO, AsO <sup>5</sup> + 2 Aq	333	100,00	100,00

β. *Fünffach-gewässert*. — *Strahlenkupfer*. — Hierunter werden 3 Erze verstanden, in deren einem  $\frac{1}{2}$  des Kupferoxyds durch Eisen-

oxydul vertreten zu sein scheinen. Die Annahme von CHENEVIX (*Phil. Transact.* 1801, 201; auch *A. Gebl.* 2, 181), das Eisen komme in diesem als Oxyd vor, ist unwahrscheinlich.

	Strahlenkupfer.			CHENE-		CHENE-	
	At.			VIX.	At.		VIX.
CuO	5	200	55,56	54	2	80	22,99
FeO					8	108	81,03
AsO <sup>5</sup>	1	115	81,94	80	1	115	88,05
HO	5	45	12,50	16	5	45	12,98
Quarz							
5CuO, AsO <sup>5</sup> + 5Aq	360	100,00	100		349	100,00	98,5

*γ. Zehnfach-gewässert.* — *Kupferschaum.* — Langstrahlig, von 8,09 spec. Gew.; sehr weich, durchscheinend, licht spangrün. Verknistert stark in der Kerzenflamme, sie durch herumgeschleudertes Pulver grün färbend. Schwärzt sich in der Zange vor dem Löthrohr und schmilzt zur stahlgrauen Kugel; schmilzt auf der Kohle ruhig, zeigt erst bei längerem Schmelzen geringes Aufwallen, mit Arsengeruch, und liefert eine beim Erkalten nicht krystallisierende Kugel; diese wird immer strengflüssiger und erhält eine bräunliche Oberfläche. Gibt mit kohlensaurem Natron eine unvollkommen geflossene Masse, welche weisse Metallkörner einschliefst. Entwickelt unter kalter Salzsäure langsam, unter warmer rasch kohlensaures Gas. Löst sich in Ammoniak unter Zurücklassung von kohlensaurem Kalk. v. KOBELL (*Kunst. Arch.* 23, 96; auch *Pogg.* 18, 253).

	Kupferschaum.			Oder?			KOBELL.
	At.			At.			
CuO	5	200	49,88	5	200	48,95	48,88
AsO <sup>5</sup>	1	115	28,40	1	115	25,28	25,01
HO	10	90	22,22	10	90	19,78	17,46
CaO, CO <sup>2</sup>				1	50	10,99	13,65

5CuO, AsO<sub>5</sub> + 10Aq 405 100,00 455 100,00 100,00

Bei der zweiten Berechnung wurde der kohlensaure Kalk als wesentliche Beimischung angenommen; hiernach wäre das Mineral = CaO, CO<sub>2</sub> + (5CuO, AsO<sub>5</sub> + 10Aq).

*c. Viertel.* — *a. Einfach-gewässert.* — *Olivenit* oder *Olivenerz.* — Xsystem 2 u. 2gliedrig. *Fig.* 54 u. a. Gestalten.  $u : a' = 87^{\circ} 30'$ ;  $i : l$  nach hinten =  $110^{\circ} 50'$ . Spec. Gew. 4,28 bis 4,4; von der Härte des Kalkspaths. Durchsichtig, olivengrün ins Gelbe und Braune. — Entwickelt beim Erhitzen im Glasrohr etwas Wasser, keine arsenige Säure. Schmilzt in der Zange leicht vor dem Löthrohr unter blassblauer Färbung der Flamme, und krystallisiert beim Erkalten zu einer schwarzbraunen, demantglänzenden, strahligen Masse, deren Oberfläche mit einem Netz von Säulen bedeckt ist. Auf der Kohle gibt er unter Verpuffung und starkem Arsengeruch einen bräunlich angelaufenen, etwas ductilen König, innerlich von weisser Farbe. v. KOBELL. Löst sich in Salpetersäure und Ammoniak.

*Olivenit* von Cornwall.

Olivinit von Cornwall.			KO- BELL.	RICHARD- SON.	KLAP- ROTH.	CHK- NEVIX.
28 CuO	1120	57,60	56,43	56,2	50,62	60,0
6 AsO <sup>5</sup>	690	85,48	86,71	89,9	45,00	89,7
PO <sup>5</sup>	71,4	3,68	3,86			
7 HO	63	8,24	8,50	8,9	3,50	
4CuO, (AsO <sup>5</sup> ; PO <sup>5</sup> ) + Aq	1944,4	100,00	100,00	100,0	99,12	99,7

*β. Siebenfach-gewässert.* — *Euchroit.* — Xsystem 2 u. 2gliedrig. *Fig.* 74 nebst p- und abdrück Flächen. Spec. Gew. 3,989. Durchsichtig, hell smaragdgrün. HAIDINGER. Entwickelt etwas unter der Glühhitze sein Wasser, ohne zu verknistern, und wird schmutzgrün und zerreiblich. Schmilzt auf Platin in der äußern Löthrohrflamme erst

über dem Schmelzpunkte des Glases, und krystallisirt beim Erkalten zu einer grünbraunen Masse. Auf der Kohle schmilzt er leicht und verzischt dann sogleich mit Arsengeruch, und gibt bei anhaltendem Blasen ein Kupferkorn. Gibt, mit Kohlenpulver im Glasrohr geglüht, ein Sublimat von Arsen und arseniger Säure. Löst sich leicht in Salpetersäure. TURNER (*Edinb. J. of Sc.* 2, 301).

	Euchroit.		TURNER.
4 CuO	140	47,34	47,85
AsO <sup>5</sup>	115	84,02	33,02
7 HO	63	18,64	18,80
4CuO, AsO <sup>5</sup> + 7Aq	338	100,00	99,67

7. *Zehnfach-gewässert.* — *Linsenerz.* — Xsystem 2 u. 2gliedrig; Fig. 63, die y-Flächen bis zum Verschwinden der p-Fläche vergrößert. n<sup>u</sup>: u = 119° 45'; y: y nach hinten = 108° 1'. Spec. Gew. 2,99; härter als Gyps. Durchsichtig, himmelblau bis spangrün. Wird beim Erhitzen, ohne zu verknistern, satt smalteblau, dann hellgrün, und in der Glühhitze graugrün. Färbt in der Zange die Löthrohrflamme blaugrün. Schmilzt auf der Kohle unter geringem Aufwallen unvollkommen, zu einer bräunlichen Schlacke, welche weisse spröde Metallkörner enthält. Liefert mit kohlensaurem Natron ein arsenhaltendes halbgeschmeidiges Kupferkorn. v. KOBELL (*Kastn. Arch.* 23, 100). — TROLLE WACHTMEISTER (*Pogg.* 25, 305).

	Linsenerz.		TROLLE- WACHTMEISTER.	CHENE- VIX.
20 CuO	800	37,88	37,84	49
4 AsO <sup>5</sup>	460	21,79	22,35	14
PO <sup>5</sup>	71,4	3,38	3,88	
55 HO	495	23,44	23,91	35
4 Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	205,6	9,73	8,63	
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	80	3,78	3,65	
	2112	100,00	100,26	98

4CuO, (AsO<sup>5</sup>; PO<sup>5</sup>) + 10Aq + (Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>; Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>), Aq. — Wahrscheinlich ist das Alaunerdehydrat und Eisenoxydhydrat als zufällige Beimengung zu betrachten.

d. *Drittel.* — Fällt beim Versetzen eines Kupferoxydsalzes mit halb-arsensaurem Ammoniak, Kali oder Natron nieder, während die Flüssigkeit sauer wird. MITSCHERLICH. — Blassgrünlichblauer Niederschlag. Verliert in der Hitze Wasser, schmilzt bei stärkerer zu einer olivengrünen Masse, ohne zersetzt zu werden, ausser in Berührung mit Kohle. PROUST. Liefert vor dem Löthrohr auf der Kohle ein Kupferkorn. SIMON. Nicht in Wasser, aber in stärkeren Säuren und in Ammoniak löslich. Löst sich auch in wässriger schwefliger Säure ohne Oxydulbildung. A. VOGEL.

Ob auch der Niederschlag, welchen freie Arsensäure in essigsaurem Kupferoxyd erzeugt, und das bei Einwirkung der wässrigen Arsensäure auf Kupfer an der Luft entstehende bläulichweisse Pulver hierher gehört, ist nicht ausgemacht.

Als CHENRVIX salpetersaures Kupferoxyd mit arsensaurem Ammoniak versetzte, die Flüssigkeit vom Niederschlage trennte und nach dem Abdampfen mit Weingeist vermischte, so erhielt er blaue, rhomboedrische Krystalle.

D. *Dreifachschwefelarsen-Einfachschwefelkupfer.* — a. *Zwölftelsaures.* — 12CuS, AsS<sup>3</sup>. — Bleibt als rothbraune Masse ungelöst zurück, wenn man zu der warmen Lösung

des einfachsauren Dreifach-Schwefelarsenkaliums so lange Kupferoxydhydrat fñgt, als dieses seine Farbe verändert. (II, 700).

b. *Drittelsaures*. —  $3\text{CuS}, \text{AsS}^3$ . — Wird aus der bei a erhaltenen hyacinthrothen Lösung durch Salzsäure in hellbraunen Flocken gefñllt, während in der Flüssigkeit salzsaures Kali und salzsaure arsenige Säure bleibt.

c. *Halbsaures*. —  $2\text{CuS}, \text{AsS}^3$ . — Durch Fällung eines Kupferoxydsalzes mittelst halbsauren Dreifachschwefelarsennatriums. Schwarzbrauner Niederschlag, durch den Strich metallischgrau werdend. Gibt bei der Destillation zuerst Schwefel, dann Operment, und lässt eine halbgeschmolzene, aufgeblähte, metallischgraue Materie, vielleicht *Zweifachschwefelarsen-Halbschwefelkupfer*. BERZELIUS (*Pogg.* 7, 149).

E. *Fñnfachschwefelarsen-Einfachschwefelkupfer*. — *Halbsaures*. —  $2\text{CuS}, \text{AsS}^3$ . — Das in Wasser gelöste Fñnfach-Schwefelarsennatrium gibt mit Kupferoxydsalzen einen dunkelbraunen Niederschlag, der beim Trocknen schwarz wird. Diese Verbindung fällt auch nieder, wenn man durch saure Lösungen, welche Arsensäure und Kupferoxyd halten, Hydrothion leitet; ist die Arsensäure im Ueberschuss vorhanden, so fällt zuerst das braune Schwefelsalz nieder, hierauf gelbes Fñnfachschwefelarsen. BERZELIUS (*Pogg.* 7, 29). Bei der Behandlung eines solchen Niederschlags mit Hydrothionammoniak löst sich nicht bloß das Schwefelarsen, sondern durch Vermittlung desselben auch ein großer Theil des Schwefelkupfers. ANTHON (*Rpert.* 76, 125). Sehr verdünntes Ammoniak zieht bloß das Schwefelarsen aus; concentrirteres fñrbt sich durch Aufnahme von etwas Schwefelkupfer braun. Gm.

#### Kupfer und Antimon.

A. *Antimon-Kupfer*. — Durch Zusammenschmelzen des Kupfers mit Antimon, wobei sich keine Feuerentwicklung einstellt, oder mit Schwefelantimon, wobei sich zugleich Schwefelkupfer erzeugt. — Violettes, kleinblättriges, sprödes Gemisch. — 0,15 Proc. Antimon machen das Kupfer etwas kaltbrüchig und sehr rothbrüchig. KARSTEN.

B. *Antimonoxyd-Kupferoxydul*. — *Kupferglimmer der Hüttenleute*. — Findet sich in dem aus antimonhaltenden Erzen dargestellten Garkupfer und ertheilt ihm mehr Kalt- als Rothbruch. Bleibt bei der Lösung eines solchen Kupfers in kalter oder schwach erwärmter Salpetersäure in regelmäfsig 6seitigen, goldgelben, durchscheinenden, höchst feinen Blättchen zurück. Dieselben werden bei jedesmaligem Erhitzen braun und undurchsichtig. Sie schmelzen im Neumann'schen Geblase zu einem schwarzbraunen Glase; mit Borax bilden sie unter schwachem Aufschäumen ein gelbbraunes Glas, welches durch Salpeter grünblau wird. Von den Säuren wirkt concentrirte Salzsäure am vollständigsten lösend. HAUSMANN u. STROMEYER (*Schw.* 19, 241.)

Kupferglimmer.			STROMAYER.	Nach Abzug des Uebrigen:	
3 Cu <sup>2</sup> O	216	58,54	50,50	57,68	
SbO <sup>3</sup>	158	41,46	37,05	42,32	
PbO			4,05		
AgO			0,16		
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>			0,07		
SiO <sup>2</sup> u. Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>			1,58		
3Cu <sup>2</sup> O, SbO <sup>3</sup>	369	100,00	93,41	100,00	

**Nickelhaltiger Kupferglimmer.** — Aus einem Kupfer von Goslar gewonnen. Nach der Behandlung des Kupfers mit verdünnter Salpetersäure entzieht man dem Kupferglimmer das beigemengte arsenhaltende Antimonoxyd, welches von dem im Kupfer enthaltenen gewesenen und durch die Salpetersäure zersetzten Antimonkupfer herrührt, durch ein Gemisch aus Salz- und Wein-Säure. So liefern 100 Th. sehr glimmeriges Kupfer 4,16 reinen Kupferglimmer. — Blassgrünlichgelbe, durchscheinende, stark glänzende, regelmäßige 6seitige Blättchen, sich bei jedesmaligem Erhitzen dunkler färbend. Schmilzt nicht und verändert sich nicht beim Rothglühen. Gibt mit kohlen-saurem Natron auf der Kohle ein sprödes weißes Metall, und beschlägt die Kohle mit Antimon-oxyd. — Löst sich in der äußeren Löthrohrflamme in Borax oder Phosphorsalz sogleich zu einem hellgrünen Glase auf. Wird von den Säuren kaum angegriffen, mit Ausnahme der concentrirten Salzsäure, welche ihn bei anhaltendem Kochen löst. Leitet man über 100 Th. glühenden Kupferglimmer Wasserstoffgas, so erhält man eine Menge Wasser, worin 18,19 Th. Sauerstoff. (Hierbei entgehen 2,55 Th. Glimmer, wie es scheint, der bloß Nickel und kein Kupfer haltende, der Zersetzung.) Der Rückstand ist zusammengesintert, hat aber noch die Form der Blättchen; er lässt sich durch Salpetersäure oder Chlor zersetzen; in beiden Fällen bleibt der reine Nickelglimmer unzersetzt zurück. BORCHERS (*Pogg.* 41, 335).

Nickelkupferglimmer.			BORCHERS.	Oder:	BORCHERS.		
7 Cu	224	36,10	34,27	7 CuO	280	45,13	44,28
5 Ni	147,5	23,77	23,36	5 NiO	187,5	30,21	30,61
1 Sb	129	20,79	20,53	SbO <sup>3</sup>	153	24,66	25,11
15 O	120	19,34	18,19				
Unzersetzter Glimmer		2,55					
	620,5	100,00	98,90		620,5	100,00	100,00

Hiernach hält dieser Nickel-Kupferglimmer nicht Kupferoxydul, sondern Kupferoxyd. BORCHERS.

**C. Antimonigsaures Kupferoxyd.** — Blass grasgrün, wird durch Erhitzen pistaciengrün; erglimmt beim weiteren, und wird weiß; in Wasser unlöslich. BERZELIUS.

**D. Antimonsaures Kupferoxyd.** — Durch Fällen des Kupfervitriols mit antimonsaurem Kali. Blassgrünes Krystallmehl, welches beim Trocknen blaugrün, bei schwächerem Erhitzen unter Verlust von 19,5 Proc. Wasser grünschwarz, und beim Glühen unter Erglimmen grünweiß wird, worauf es weder von Säuren, noch von Alkalien auf nassem Wege angreifbar ist. Auf der Kohle erhitzt, reducirt es sich leicht unter schwacher Verpuffung zu blassrothem Antimonkupfer. In Wasser unlöslich. BERZELIUS.

**E. Dreifachschwefelantimon-Halbschwefelkupfer.** — **Kupferantimonglanz.** — Xsystem 2 u. 2gliedrig. Fig. 80 ohne i- und m-Flächen.  $n^1 : n = 135^\circ 12'$ ;  $u^1 : u = 111^\circ$ ;  $u^1 : t = 129^\circ 30'$ ; leicht spaltbar nach der sehr vorherrschenden t-Fläche, weniger nach p.



G. ROSK. Spec. Gew. 4,748; härter als Kalkspath; stark glänzend; bleigrau ins Eisenschwarze, von schwarzem Pulver. Verknistert vor dem Löthrohr schnell in Blättchen, schmilzt leicht, beschlägt die Kohle mit Antimonoxyd und gibt zuletzt ein sprödes Metallkorn. Mit kohlen-saurem Natron gibt er ein sprödes rothgraues Metallkorn, welches bei längerem Blasen zum Kupferkorn wird. ZINCKEN (Pogg. 35, 357).

Kupferantimonglanz.			H. ROSK.
2 Cu	64	24,90	24,46
Sb	129	50,20	46,81
4 S	64	24,90	26,34
Pb			0,56
Fe			1,39
<hr/> Cu <sup>2</sup> S, SbS <sup>3</sup>			<hr/>
	257	100,00	99,56

F. Fünffachschwefelantimon - Einfachschwefelkupfer. — Man fügt zu der Lösung des Schlippe'schen Salzes eine unzureichende Menge von Kupfervitriol. Der Niederschlag entwickelt beim Erhitzen in der Retorte Schwefel, und lässt 80,98 Proc. geschmolzenen Rückstand, welcher wohl 3Cu<sup>2</sup>S, 2SbS<sup>3</sup> ist. RAMMELSBURG (Pogg. 52, 226).

			RAMMELSBURG.
3 Cu	96	27,19	25,50
Sb	129	36,55	35,04
SS	128	36,26	36,80
<hr/> 3CuS, SbS <sup>3</sup>			<hr/>
	353	100,00	97,34

Wendet man bei der Fällung überschüssigen Kupfervitriol an, so erhält man in der Kälte einen Niederschlag von unbestimmten Verhältnissen, welcher aber beim Kochen des Gemisches, wie beim Blei, völlig zu grünschwarzem 8CuS, SbO<sup>5</sup> wird. Dieser Körper tritt an Kalilauge die Antimonsäure ab, während Einfachschwefelkupfer bleibt. Er schmilzt in der Retorte bei schwacher Glühhitze völlig, und liefert unter Entwicklung von schwefliger Säure und Verflüchtigung von Antimonoxyd eine schwarzgraue metallische Masse, welche = 6(Cu<sup>2</sup>S), SbS<sup>3</sup> zu sein scheint. RAMMELSBURG. [Die Zersetzung ist wohl folgende: 3(8CuS, SbO<sup>5</sup>) = 2(6Cu<sup>2</sup>S, SbS<sup>3</sup>) + SbO<sup>3</sup> + 6SO<sup>2</sup>.]

G. Antimon-Kupfer-Kalium. — Man röstet 4 Th. Weinstein auf einem Scherben, bis 2 Th. übrig sind, und schmelzt diese mit 2 Th. Antimonpulver, 2 Kupferfeile und 1 Kohlenstaub 2 Stunden lang in einem stark ziehenden Windofen. — Die Legirung ist violett, von sehr blättrigem Bruche, wenig unter dem Hammer nachgebend, und verdampfbar. — Kleine Stücke derselben bewegen sich auf Quecksilber, welches mit wenig Wasser bedeckt ist. SE-RULLAS (Ann. Chim. Phys. 21, 199).

#### Kupfer und Tellur.

A. Tellur-Kupfer. — Blassroth. BERZELIUS.

B. Tellurigsaurer Kupferoxyd. — Zeisiggrüner, nicht in Wasser löslicher Niederschlag, der in der Hitze unter Wasserverlust schwarz wird, leicht schmilzt, und beim Erkalten zu einer schwarzen Masse von muschligem Bruche und grünbraunem Pulver erstarrt. Es wird vor dem Löthrohr auf der Kohle unter Verpuffung zu blassrothem Tellurkupfer re-

ducirt. Es lässt sich mit 1 At. Kupferoxyd zu einer schwarzen Masse von erdigem Bruche zusammenschmelzen. BERZELIUS.

C. *Tellursaures Kupferoxyd*. — a. *Einfach*. — Voluminöser, schwach durchscheinender, seladongrüner Niederschlag. — b. *Zweifach*. — Der Niederschlag ist blasser grün. BERZELIUS.

D. *Zweifach-Schwefellellurkupfer*. —  $3\text{CuS}, \text{TeS}^2$ . — Brauner, nach dem Trocknen schwarzer Niederschlag, welcher bei der Destillation Schwefel entwickelt, und einen metallischgrauen Rückstand lässt. BERZELIUS.

#### Kupfer und Wismuth.

A. *Wismuth-Kupfer*. — Die Verbindung erfolgt schon unter dem Schmelzpunkte des Kupfers. Das Gemisch von 1 Th. Kupfer und 2 Wismuth dehnt sich erst ziemlich lange nach dem Erstarren aus. Das Gemisch von 1 Th. Kupfer und 4 Wismuth treibt sogleich beim Erstarren Warzen und Kugeln heraus, ist schön roth und großblättrig, hält aber zwischen den Blättern kleine Kugeln eingeschlossen. MARX (*Schw.* 58, 470). — Bei kleinen Mengen von Wismuth bleibt das Kupfer in der Kälte ductil; aber es wird beim Schmieden bald so hart und spröde, dass es wieder geglüht werden muss, und schon bei 0,6 Proc. Wismuth erhält es beim Schmieden in der Glühhitze Kanteurisse. KARSTEN.

B. *Schwefel-Wismuthkupfer*. — *Kupferwismuthglanz* oder *Wismuthkupfererz*. — In undeutlichen Säulen und strahlig; weich und milde; licht bleigrau, von schwarzem Pulver. — Gibt beim Erhitzen in einer offenen Röhre Schwefel und ein weißes Sublimat, und kommt dann ins Kochen. Schmilzt leicht vor dem Löthrohr unter gelbem Beschlag der Kohle. Liefert mit kohlensaurem Natron ein großes Kupferkorn. BERZELIUS. Löst sich in Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel. Die folgende Analyse lässt keine Berechnung zu:

#### KLAPROTH.

Cu	34,66
Bi	47,24
S	18,58

---

94,48

#### Kupfer und Zink.

A. *Kupfer-Zink*. — *Messing, Tombak, Pinchbeck, Prinzmetall, Similor, Mannheimer Gold, Aurum mosaicum*, je nach dem Verhältnisse und der Reinheit. — 1. Man fügt das Zink zum schmelzenden Kupfer, wobei einige Explosion und Umberschleudern der Masse erfolgt. BERZELIUS, A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 6, 344). Oder man bringt in einen verschlossenen Tiegel zu unterst das Zink, darüber das verkleinerte Kupfer. Bei Messing 7 Th. Kupfer

auf 3 Th. Zink. Immer verbrennt ein Theil des Zinks. Die Schmelzung wird in Tiegeln vorgenommen, von welchen sich gewöhnlich 7 in einem runden Windofen befinden. — 2. Man glüht verkleinertes Kupfer mit Zinkoxyd und Kohlenstaub. Bei dieser Älteren Messingbereitungsweise wird gerösteter natürlicher Galmel oder Ofengalmel mit Kohlenstaub und zerschnittenem oder granulirtem Kupfer in verschlossenen Tiegeln geglüht. — 3. Kupfer, in der Glühhitze den Dämpfen des Zinks ausgesetzt, wird von diesen durchdrungen, ohne seine Form zu verlieren. Zur Bereitung der *Lyoner Tressen* setzt man glühende Kupferstangen dem Dampfe des Zinks aus, bis sie oberflächlich in Messing verwandelt sind, und zieht sie dann zu Drath aus. Eine Kupfermünze, über ein Gemenge von Zinkoxyd und Kohlenstaub in einen Tiegel gebracht und mäßig geglüht, wird zu Messing ohne Verwischung des Gepräges. — 4. Durch Fällung. — In England wird *unächter Golddrath* bereitet durch Kochen von, mit Salpetersäure gereinigtem Kupferdrath mit Salzsäure, Weinstein und einem Gemisch von 1 Th. Zink und 12 Quecksilber. (*Gilb.* 49, 301). — Beim Fällen des in 20 Th. Wasser gelösten Kupfervitriols durch Zink sind nach BUCHOLZ und MEISSNER (*N. Tr.* 8, 2, 87) die zuerst niederfallenden schwarzen Flocken Kupferzink.

Das Kupfer wird durch wenig Zink blasser roth und gelbroth, durch mehr Zink gelb, und zwar bei gleichen Theilen am lebhaftesten, durch noch mehr Zink weiß. LEWIS. — Das Kupferzink ist bei gewissen Verhältnissen in der Kälte ductiler als reines Kupfer, aber in der Glühhitze meistens spröde. — Sehr kleine Mengen von Zink vermindern nicht die Ductilität des Kupfers in der Kälte, nur dass es beim Schmieden schneller hart und spröde wird, und daher öfters ausgeglüht werden muss; aber schon 0,6 Proc. Zink bewirken, dass das Kupfer beim Schmieden in der Glühhitze Kantenrisse bekommt. KARSTEN. — Am ductilsten ist die Legirung von 84,5 Proc. Kupfer und 15,5 Zink (Tombak) und die von 71,5 Kupfer und 28,5 Zink (Messing). Bei gleichem Gewicht beider Metalle erhält das Gemisch beim Walzen Risse. Bei überwiegendem Zink ist es spröde, und zwar am meisten bei 1 At. Kupfer auf  $1\frac{1}{2}$  bis 2 At. Zink. KARSTEN. — Kleine Mengen von Blei vermindern die Ductilität des Gemisches, Zinn erhöht seine Härte. KARSTEN.

Alle Gemische, welche nicht über 50 Proc. Zink halten, zeigen in der einfachen galvanischen Kette und gegen Säuren das Verhalten des Kupfers, und sie fällen nicht die Kupfersalze. Aber Legirungen mit überwiegendem Zink zersetzen die Kupfersalze und verwandeln sich in ganz reines Kupfer, und sie lösen sich vollständig in Säuren, welchen das Kupfer für sich widersteht, um so schneller, je mehr das Zink vorwaltet. Ist hierbei die Säuremenge ungenügend, so schlägt sich das zuerst mit gelöste Kupfer wieder nieder, und die Flüssigkeit hält bloß Zink. KARSTEN. — Messing wird beim Reiben mit Salzsäure roth, weil sie vorzugsweise das Zink löst, und umgekehrt weiß beim Reiben mit Ammoniak, welches das Kupfer auszieht. BERZELIUS.

Eigenschaften des Kupfersinks nach MALLEY (*Dingl. polyt. J.* 85, 379). —  
1 At. Kupfer ist = 31,6, und 1 Zink = 32,3 genommen.

At.	Proc.	Spec.	Farbe.	Bruch.	Cohäsion.	Dehnbarkeit.	Härte.	Schmelzbarkeit.
Cu Zn	Cu	Gew.						
1 : 0	100	8,687	r.		24,6	8	23	15
10 : 1	90,72	8,605	r.g.	gr.k.	12,1	6	21	14
9 : 1	98,80	8,607	r.g.	f.k.	11,5	4	20	13
8 : 1	88,60	8,633	r.g.	f.k.	12,8	2	19	12
7 : 1	87,80	8,587	r.g.	f.k.	13,2	0	18	11
6 : 1	85,40	8,591	g.r.	f.f.	14,1	5	17	10
5 : 1	83,02	8,415	g.r.	f.f.	18,7	11	16	9
4 : 1	79,65	8,448	g.r.	f.f.	14,7	7	15	8
3 : 1	74,58	8,397	blassg.	f.f.	13,1	10	14	7
2 : 1	66,18	8,299	hochg.	f.f.	12,5	3	23	6
1 : 1	49,47	8,280	hochg.	gr.k.	9,2	12	12	6
1 : 2	32,85	8,268	dunk.g.	gr.k.	19,3	1	10	6
8 : 17	31,52	7,721	silb.w.	m.	2,1	s. spr.	5	5
8 : 18	30,36	7,838	silb.w.	gl.m.	2,2	s. spr.	6	5
8 : 19	29,17	7,019	hellgr.	m.	0,7	s. spr.	7	5
8 : 20	28,12	7,608	aschgr.	gl.	8,2	spr.	3	5
8 : 21	27,10	8,058	hellgr.	m.	0,9	spr.	9	5
8 : 22	26,24	7,882	hellgr.	m.	0,8	s. spr.	8	5
8 : 23	25,39	7,443	aschgr.	f.k.	5,9	wen. d.	1	5
1 : 3	24,50	7,449	aschgr.	f.k.	3,1	s. spr.	2	4
1 : 4	19,65	7,371	aschgr.	f.k.	1,9	spr.	4	3
1 : 5	16,36	6,605	dunk.gr.	f.k.	1,9	spr.	11	2
0 : 1	0	6,895			15,3		23	1

Bei *Farbe* bedeutet *r.* roth, *g.* gelb, *gr.* grau, *silb.w.* silberweiss. — Bei *Bruch* bedeutet *gr.k.* grobkörnig, *f.k.* feinkörnig, *f.f.* feinfaserig, *m.* muschlig, *gl.* gläsig. — Die Zahlen unter Cohäsion zeigen das zum Zerreißen einer 1 Quadratzoll dicken Stange nöthige Gewicht in Tonnen an. — Bei *Dehnbarkeit* bedeutet *spr.* spröde, *s. spr.* sehr spröde, *wen. d.* wenig ductil. — Die *Dehnbarkeit* ist bei 15,5° bestimmt. Bei *Härte* drückt die Zahl 1 das Maximum aus. — Die Verbindung  $ZnCu^5$  ist Prinzmetall oder Bathmetall;  $ZnCu^4$  ist deutsches und holländisches Messing;  $ZnCu^3$  ist gewaltes Messingblech; —  $ZnCu^2$  ist englisches Messing;  $ZnCu$  ist deutsches Messing;  $Zn^3Cu$  ist deutsches Messing für Uhrmacher. MALLEY.

#### Gebrauchliche Legirungen von Kupfer und Zink :

a. *Tombak*. — Durch Zufügen des Zinks zum schmelzenden Kupfer erhalten. Blass gelbroth, sehr ductil. Hält 84,5 Proc. Kupfer auf 15,5 Zink. KARSTEN (*Pogg.* 46, 160; auch *J. pr. Chem.* 16, 375). Das *unächte Blattgold* ist Tombak in Blättchen von  $\frac{1}{12000}$  Zoll Dicke.

	a	b	c	d
Zn	15,5	15,88	16,0	17,5
Cu	84,5	83,08	82,5	82,5
Sn		1,54	1,5	

100,0      100,00      100,0      100,0

a. *Käuflicher Tombak*. KARSTEN. — b. *Antike Armspange* aus einem Grabe bei Naumburg; — c. *elastische Fibula* mit Zunge, nach römischer Art, aus einem Grabe bei Königsberg; — d. *antike Kette*, bei Ronneburg gefunden. GÖNZL (*Schw.* 60, 407. — Die Formel:  $ZnCu^5$  gibt 16,67 Proc. Zink auf 83,34 Proc. Kupfer.

*Pinschbeck*, *Prinzmetall*, *Similor* und *Mannheimer Gold* sind ähnliche Gemische, in welchen das Verhältnisse noch nicht ermittelt wurde. — Aeltere Angaben: Für *Pinschbeck*: 16 Th. Kupfer, 1 Messing und 1 Zink. — Für *Prinzmetall*: 6 Th. Kupfer, 1 Zink. — Für *Similor*: 5

Gmelin, Chemie B. III.

29

Th. Kupfer, 1 Zink, oder 82 Kupfer, 10 Zink, 8 Zinn. Für Maunheimer Gold: 4 Th. Kupfer, 1 Zink.

b. *Messing*. — Theils durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Zink, theils durch Glühen von Kupfer mit Zinkoxyd und Kohle erhalten. Je reiner das Kupfer, um so mehr darf man Zink zufügen (1 bis  $2\frac{1}{2}$  Proc. weiter), ohne der Ductilität zu schaden. KARSTEN. Von 7,8 bis 8,4 spec. Gew. In der Kalte sehr dehnbar, in der Glühhitze spröde.

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Zn	28,5	27,6	28,15	27,63	29,26	27,45	29,9	31,80	35,80
Cu	71,5	71,0	71,86	71,89	70,29	70,16	70,1	68,80	61,59
Sn		Spur		0,85	0,17	0,79	Spur	0,25	0,25
Pb		1,8			0,28	0,20		2,15	2,96

100,6 99,9 99,51 100,37 100,00 98,60 100,0 100,00 100,00

a ist käufliches Messing von unbekannter Herkunft. KARSTEN. — b dessgl. REGNAULT. — c ist Messing von Neustadt Eberswalde. KUDERNATSC (Pogg. 37, 575). — d Messing von Augsburg; e aus England; f von Heegermühle. LAVATER (J. pr. Chem. 3, 198). — g Messing von Romilly, sehr dehnbar, aber zu zäh zum Drechseln; h von Stollberg; i von unbekannter Herkunft. CHAUDRY (Ann. Chim. Phys. 5, 321; auch Schw. 21, 350). — Die Formel:  $\text{Zn}^2\text{Cu}^5$  gibt 28,57 Proc. Zink auf 71,43 Proc. Kupfer.

c. *Mosaisches Gold*. — Man schmelzt gleiche Theile Kupfer und Zink in einem Tiegel bei möglichst niedriger Hitze unter Umrühren zusammen, fügt hierzu noch Zink in kleinen Antheilen, bis die Farbe des schmelzenden Gemisches durch Messinggelb, Purpurroth und Violett hindurchgegangen und völlig weiß geworden ist. Nach dem Ausgießen in die Form und nach dem Erkalten zeigt es die Farbe des Uncatengoldes, und läuft an der Luft selbst in der Nähe des Meeres fast gar nicht an. Das Gemisch hält auf 100 Th. Kupfer 52 bis 55 Th. [nicht mehr?] Zink. HAMILTON u. PARKER (Edinb. J. of Sc. 1826; auch Schw. 48, 151; auch Pogg. 8, 78).

d. *Messingschlagloth*. 2 Th. Messing auf 1 Zink, oder wenn es ductiler sein soll: 6 Th. Messing, 5 Silber und 2 Zink.

B. *Kohlensaures Kupfer-Zinkoxyd*. — Aurichalcit. — Schwärzt sich beim Erhitzen unter Wasserverlust. Beschlägt in der innern Flamme die Kohle mit Zinkoxyd; gibt mit kohlensaurem Natron und Borax ein Kupferkorn. Löst sich in Salzsäure leicht unter Brausen. BÖTTGER (Pogg. 48, 495).

	Aurichalcit.		BÖTTGER.	
3 ZnO	120	44,26	45,84 bis	45,62
2 CuO	80	29,52	28,19	28,86
2 CO <sup>2</sup>	44	16,23	16,06	16,08
3 HO	27	9,97	9,95	9,98

5(ZnO; CuO), 2CO<sup>2</sup> + 3Aq 271 100,00 100,04 99,99.

C. *Schwefelsaures Kupferoxyd-Zinkoxyd*. — Krystallisiert bei vorwiegendem Zinkvitriol in der Gestalt des Eisenvitriols mit 7 At. Krystallwasser, und bei vorwiegendem Kupfervitriol in der Gestalt dieses Salzes mit 5 At. Wasser. MITSCHERLICH. — Der Kupfervitriol löst sich sehr langsam in gesättigter Zinkvitriollösung, aber der Zinkvitriol reichlich in gesättigter Kupfervitriollösung; in beiden Fällen

verwandelt sich der ungelöst bleibende Theil des zugesetzten Salzes in Doppelsalz. KARSTEN.

**D. Schwefelsaures Kupferoxyd-Zinkoxyd-Kali.** — Wird wie das schwefelsaure Kupferoxyd-Bittererde-Ammoniak erhalten (III, 434). Blassblaue Krystalle von der Form des schwefelsauren Bittererde-Ammoniaks. BETTE.

Krystallisirt.  $(\text{KO}, \text{SO}^3 + \text{ZnO}, \text{SO}^3 + 6\text{Aq}) + (\text{KO}, \text{SO}^3 + \text{CuO}, \text{SO}^3 + 6\text{Aq})$ .

			BETTE.
2 KO	94,4	21,34	21,60
ZnO	40	9,04	8,80
CuO	40	9,04	8,50
4 SO <sup>3</sup>	160	36,17	35,68
12 HO	108	24,41	25,44
	442,4	100,00	100,00

#### Kupfer und Kadmium.

**Kupfer-Kadmium.** — Durch Zusammenschmelzen. — Hellgelbweiss, sehr spröde, von feinkörnig schuppigem Gefüge; enthält 54,29 Th. Kupfer auf 45,71 Kadmium, welches in der Schmelzhitze des Kupfers völlig verdampft. Schon eine kleine Menge Kadmium macht das Kupfer spröde. STROMAYER.

#### Kupfer und Zinn.

**A. Kupfer-Zinn.** — Die Waffen der Alten bestanden zum Theil aus Bronze, einem Gemisch von viel Kupfer und wenig Zinn. — Durch Zusammenschmelzen, meistens im Flammofen; wofern man nicht rührt, bilden sich leicht 2 Schichten von verschiedenem Verhältnisse der Bestandtheile. Die Verbindung gleicher Theile erfolgt ohne Feuerentwicklung. GENLEN.

Eigenschaften des Kupferzinns nach MALLEY (*Dingl. polyt. J.* 85, 378).

1 At. Kupfer ist = 31,6 und 1 At. Zinn = 58,9 genommen.

	At.	Proc.	Spec.						
	Cu	Zn	Cu	Gew.	Farbe	Bruch.	Cohäsion.	Dehnbarkeit.	Härte.
	1	0	100	8,607			24,6	1	10
a	10	1	84,29	8,561	r.g.	f.k.	16,1	2	8
b	9	1	82,81	8,462	r.g.	f.k.	15,9	8	5
c	8	1	81,10	8,459	g.r.	f.k.	17,7	4	4
d	7	1	78,97	8,728	g.r.	gl.m.	18,6	5	3
e	6	1	76,29	8,750	blässr.	gl.	9,7	spröde	2
f	5	1	72,80	8,575	blässr.	m.	4,9	spröde	1
g	4	1	68,91	8,400	aschgr.	m.	0,7	bröck.	6
h	3	1	61,69	8,539	dunk.gr.	plättr.k.	0,5	bröck.	7
i	2	1	51,75	8,416	grauw.	gl.m.	1,7	spröde	9
k	1	1	34,98	8,056	weisser	plättr.k.	1,4	spröde	11
l	1	2	21,15	7,987		gl.k.	3,9	spröde	12
m	1	3	15,17	7,447	noch weisser	gl.k.	3,1	spröde	13
n	1	4	11,82	7,473		gl.bl.	3,1	8, zäh	14
o	1	5	9,68	7,442		erdig	2,5	6, zäh	15
	0	1	0	7,291			2,7	7	16

Wegen der Abkürzungen und der Bedeutung einiger Ausdrücke vgl. die nach der Tabelle (III, 449) folgenden Bemerkungen. — a, b und c ist Stückgut; d ist hartes Messing für Zapfenlager; e bis i ist Glockengut. k und l ist Glockengut für kleine Glocken; m, n und o ist Spiegelmetall. MALLEY.

a. Kupfer, welches sehr wenig Zinn hält, in der Kälte geschmiedet, wird bald so hart und spröde, dass es wieder ausgeglüht werden muss. KARSTEN.

b. 32 Th. Kupfer auf 1 Zinn: Widersteht der auflösenden Kraft der Salzsäure viel mehr, als reines Kupfer, und eignet sich daher zum Decken der Schiffe. MUSHET (*Phil. Mag. J. 6, 444*).

c. 19 Th. Kupfer auf 1 Zinn: Goldgelb, hart, geschmeidig.

d. 8 bis 11 Th. Kupfer auf 1 Zinn: Gelb, und wenig geschmeidig. *Stückgut, Kanonnenmetall*. Das beste Verhältniss scheint zu sein: 9 Th. Kupfer auf 1 Zinn. — Das Gemisch von 11 Th. Kupfer und 1 Zinn erscheint nach raschem Abkühlen dem unbewaffneten Auge gleichartig; aber unter der Linse zeigt es sich aus gestrickten Flächen einer röthlichen Legirung bestehend, welcher eine weisse beigemengt ist. Lässt man es rascher erstarren, durch Ausgießen in dicke eiserne Formen, so erhält man ein, auch unter der Linse, völlig gleichartiges Gemisch; kühlt man es nach anhaltendem starken Rothglühen schnell in Wasser ab, so bleibt es gleichartig; lässt man es dagegen nach anhaltendem Rothglühen langsam erkalten, so wird es ungleichartig, wie das nach dem Schmelzen langsam erstarrte Gemisch. Also zerfällt das in der Schmelzhitze und auch noch in starker Rothglühhitze gleichartige Gemisch bei langsamem Abkühlen in 2 verschiedene Legirungen. Bei der grossen Masse einer Kanone lässt sich auch durch Formen, welche die Wärme gut ableiten, keine so rasche Abkühlung bewirken, dass das Gemisch nicht dennoch in die 2 Legirungen zerfällt, von welchen die kupferreichere zuerst erstarrt, während die zinnreichere theils in die Höhe getrieben wird, theils sich in die Formmasse zieht, 82,3 Proc. Kupfer auf 17,7 Zinn haltend. KARSTEN (*Schw. 65, 387*).

e. 6,25 Th. Kupfer auf 1 Zinn: Dichtestes Gemisch, von 8,87 spec. Gewicht. BRICHE.

f. 4 bis 5 Th. Kupfer auf 1 Zinn: *Glockengut, Glockenspeise*. Gelbgrau, und, nach dem Glühen langsam abgekühlt, sehr hart, schwierig zu feilen, klingend, spröde, von feinkörnigem Bruche; nach dem Glühen, durch Wasser rasch abgekühlt, weich, leicht zu feilen und zu drehen, worauf es sich durch Glühen und langsames Abkühlen wieder härten lässt. *Gong-Gongs*, beim Anschlagen tönende Becken der Chinesen. DARCET (*Gillb. 56, 104*; *terrer Ann. Chim. Phys. 54, 381*). Lässt sich bei einer der Glühhitze nahen Hitze schmieden. WOLLASTON (*Gillb. 56, 106*). — Das geschmolzene Gemisch von 4 Th. Kupfer und 1 Zinn zeigt nach sehr langsamem Erkalten auf der Oberfläche ein gestricktes Ansehen, einen schmutzigweissen dichten Bruch und grosse Sprödigkeit. Nach dem Ausgießen in kalte eiserne Formen zeigt es dieselben Eigenschaften; aber, nach längerem schwachen Rothglühen im kaltem Wasser abgekühlt, wird es gelbweiss und dehnbar. Man sieht während des Glühens, wenn es etwas zu stark ist, weisse Perlen einer zinnreicheren Legirung ausschwitzen, welche bei stärkerem Erhitzen, so wie das Gemenge in Fluss kommt, verschwinden. Also scheint das Gemisch nahe unter seinem Schmelzpunct in 2 Legirungen zu zerfallen, welche bei langsamem Abkühlen wieder zu der spröden Legirung zusammengehen, aber bei rascherem geschieden bleiben. KARSTEN.

g. 3 Th. Kupfer auf 1 Zinn: Rothweiss, sehr spröde, von 8,879 spec. Gewicht. CHAUDET. Liefert mit wenig Arsen ein Spiegelmetall. LITTLE.

**h. 9 Th. Kupfer auf 1 Zinn:** Stahlgrau, sehr hart. Bleibt auch beim langsamen Abkühlen nach dem Schmelzen gleichartig. KARSTEN. — **9 Th. Kupfer liefern mit 1 Zinn und  $\frac{1}{10}$  Arsen ein Spiegelmetall;** eben so **64 Th. Kupfer, 38 Zinn, 2,5 Arsen und 8 Messing.** LITTLE.

**i. 1 Th. Kupfer auf 1 Zinn:** Bläulichweiss, wie Zink, ein wenig hämmerbar, nicht sehr hart, von **8,468, CHAUDET; 8,79 BRICHE, spec. Gewicht.** Bleibt beim raschen und beim langsamen Erstarren gleichartig. KARSTEN.

**k. 1 Th. Kupfer auf 2 Zinn:** Weiss, spröde. Gleichartig, auch nach langsamem Erstarren. KARSTEN.

**l. 1 Th. Kupfer auf 3 Zinn:** Bläulichweiss, zeigt krystallines Ansehen und fasrige Textur, bekommt unter dem Hammer Risse; von **7,843 spec. Gewicht.** CHAUDET.

**m. 1 Th. Kupfer auf 3,6 Zinn =  $\text{CuSn}_2$ .** — In einem verzinnnten Kessel hatten sich regelmässig 6seitige Säulen gebildet, schwierig nach p spaltbar. MILLER (*Phil. Mag. J. 6, 107*). Gelblichgrünlichweiss, glänzend, ductil, von **7,53 spec. Gew.,** in der Glühhitze schmelzend, durch verdünnte Salpetersäure langsam, durch concentrirte stark angreifbar, in kochender Salzsäure rasch löslich. ROTH (*Pogg. 36, 478*).

	Cu	32	21,88	ROTH.
	Sn <sup>2</sup>	118	78,67	21,88
				77,63
	$\text{CuSn}_2$	150	100,00	99,51

**n. 1 Th. Kupfer auf 10 Zinn:** Lässt sich strecken, bekommt jedoch unter dem Hammer Risse; von **7,473 spec. Gewicht.** CHAUDET.

Kochende Salzsäure löst aus diesen Gemischen Zinn auf, und lässt eine Verbindung von viel Kupfer mit wenig Zinn zurück. CHAUDET (*Ann. Chim. Phys. 7, 275*).

Antike und andere Gemische:

	a	b	c	d	e	f
Sn	12	22,02	19,66	26,74	26,0	19,5
Cu	88	77,60	80,27	73,00	71,0	80,5
Zn					1,8	
Fe					1,2	
	100	99,62	99,98	99,74	100,0	100,0

**a.** Bronze von celtischen Gefässen, Schwerdtern und Speeren. CLARKE (*Ann. Phil. 7, 78*). — **b.** Pfeilspitze aus einem ägyptischen Grabe. — **c.** Gegossener Sarg vom Altai, an der chinesischen Gränze. — **d.** Ein anderer Sarg. GÖBEL (*Schur. 60, 407*). — **e.** Alte Glocke zu Rouen, genannt: *Cluche d'argent*. GÉRARDIN (*Ann. Chim. Phys. 50, 205*). — **f.** Gong der Chinesen. THOMSON (*Ann. Phil. 2, 209*).

**B. Zinnsaures Kupferoxydul.** — Die Lösung des Einfachchlorzinns in Kalilauge gibt mit salpetersaurem Kupferoxyd einen grüngelben Niederschlag, der bei abgehaltener Luft gelb, dann zu rothem gewässerten zinnsauren Kupferoxydul wird. Dieses geht an der Luft in Kupferoxydhydrat und Zinnoxidhydrat [oder in zinnsaures Kupferoxyd?] über. LEYKAUF (*J. pr. Chem. 19, 129*).



**C. Zinnsaures Kupferoxyd.** — Zinnsaures Kali schlägt aus Kupferoxydsalzen grünes  $\text{CuO}, \text{SnO}^2 + 3\text{Aq}$  nieder. MÖBERG.

Gemische, welche neben Kupfer und Zinn noch Antimon, Wismuth oder Zink halten:

	Pewter.	Hartes Messing.	Antiker Drath.	Antike Waffe.	Bronze für Gusswaaren.	
	a	b	c	d	e	f
Zn		10,5	7,50		17,3	5,50
Sn	88,50	8,0	4,78	8,08	2,9	2,00
Cu	8,54	80,0	86,66	88,76	78,5	91,25
Bi	0,88		Ag 1,06		Pb 1,4	1,25
Sb	7,08			8,22		
	100,00	98,5	100,00	100,00	100,0	100,00

a. Die bessere Art von Pewter (vgl. III, 97); bei welcher man auf 100 Th. Zinn 8 Antimon, 4 Kupfer und 1 Wismuth nimmt. — b. Dient für die Blätter, welche von den Cylindern, mittelst deren man den Kattun druckt, die überflüssige Farbe wegnehmen. BERTHIN. — c. Drath aus einem lievländischen Grabe. GÖNDEL. — d. Aus einem Hünengrabe bei der Bergruine Henneberg im Meiningschen. FR. JAHN (*Ann. Pharm.* 27, 389). — e. Bronze für Gusswaaren, welche vergoldet werden sollen; f. für andere. Nach MITSCHERLICH.

#### Kupfer und Blei.

**A. Kupfer-Blei.** — Durch Zusammenschmelzen in starker Rothglühhitze und rasches Abkühlen, um die Trennung in 2 Legirungen zu hindern. — Röthlichgrau, wenig streckbar, oder spröde. Scheint ein Gemenge zu sein von einer kupferreichern strengflüssigern und von einer bleireichern leichtflüssigern Verbindung, welche letztere beim schwachen Erhitzen ausfließt. *Saigerung.* — Erhitzt man das Gemisch mit Vitriölöl und unterbricht die Wirkung zur rechten Zeit, so ist alles Kupfer angegriffen, und das Blei ist unversehrt. BRAULT u. POGGIALE (*J. Pharm.* 21, 140). — Kleine Mengen Blei vermindern sowohl in der Kälte als in der Glühhitze die Ductilität des Kupfers. Bei 0,1 Proc. Blei ist das Kupfer noch zu gewöhnlichen Zwecken brauchbar, aber nicht für feine Bleche und Dräthe; bei 0,3 Proc. Blei ist es noch besser kalt als heiß zu bearbeiten, wo es sogleich Kantenrisse erhält; bei 1 Proc. ist es völlig unbrauchbar. KARSTEN.

**B. Kupferoxydul-Bleioxyd.** — Das Bleioxyd lässt sich mit Kupferoxydul zusammenschmelzen. Diese Verbindung entsteht auch: 1. Wenn man Kupferoxyd mit einer angemessenen Menge Blei zusammenschmelzt; bei überschüssigem Blei bildet sich zugleich eine Verbindung von Blei mit wenig Kupfer; — 2. wenn man Kupfer mit Bleioxyd schmelzt, unter gleichzeitiger Bildung von Kupferblei; doch wird auch bei sehr überschüssigem Kupfer nicht alles Blei reducirt. In diesen Fällen tritt etwa vorhandenes Silber völlig in das Kupferblei. KARSTEN (*Schw.* 66, 395).

**C. Kupferoxyd-Bleioxyd.** — Entsteht als eine dunkle geschmolzene Masse bei der Cupellation kupferhaltenden Silbers mit Blei.

**D. Schwefel-Kupferblei.** — a. 1 Th. Bleiglanz, mit 1 Th. Halbschwefelkupfer im Kohlentiegel weisgeglüht, liefert eine schwarze, strahlige, dem Halbschwefelkupfer ähnliche Masse. — b. Bei 1 Th. Bleiglanz auf 8 Halbschwefelkupfer

zeigt das Gemisch eine ähnliche Textur, wie der Bleiglanz. FOURNET. — c. Kupfer, auch in großem Ueberschuss angewandt, entzieht dem Bleiglanz beim Zusammenschmelzen nicht allen Schwefel, sondern bildet jedesmal Kupferblei und eine Verbindung von Schwefelkupfer mit Schwefelblei. KARSTEN.

E. *Unterschwefligsaures Kupferoxyd-Bleioxyd?* — Unterschwefligsaures Bleioxyd-Kali gibt mit essigsauerm Kupferoxyd einen hellgrünen Niederschlag, der an der Luft dunkelbraun wird, und beim Erhitzen in der Retorte in Wasser, schweflige Säure und einen schmelzenden, dann erstarrenden Rückstand von rother Oberfläche zerfällt. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit hält Kupfer und Blei und schwärzt sich beim Erhitzen. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 314).

F. *Selen-Kupferblei.* — a.  $4\text{PbSe}, \text{CuSe}$ . — Spec. Gew. 7,4 bis 7,45. Röthlichbleigrau, von grauschwarzem Pulver. Verknistert stark beim Erhitzen im Glasrohr, und schmilzt unter Sublimation von Selen zu einer braungelben Flüssigkeit, welche bei längerem Erhitzen zu einer schwarzen aufgeblähten Masse erstarrt. Verbreitet auf der Kohle einen braunrothen Rauch mit starkem Selengeruch, und schmilzt, die Kohle erst metallisch, dann durch Bleioxyd gelb beschlagend, zu einer schwarzen Schlacke. Gibt mit Borax ein blassgrünes Glas und ein geschmeidiges, bleihaltendes Metallkorn. Verhält sich gegen Salpetersäure wie b. KERSTEN (*Pogg.* 46, 265).

KERSTEN (VON TANNGLASBACH).

4Pb	416	64,20	68,82
Cu	32	4,94	4,00
5Se	200	30,86	29,35
Ag			0,07
Fe u. S			Spur
Quarz			2,06
	648	100,00	99,30

b.  $2\text{PbSe}, \text{CuSe}$ . — *Selenkupferblei* der Mineralogen. — Das von TILKERODE: Derb, von 7,0 spec. Gew. und feinkörnigem, sich theils ins Muschlige, theils ins Ebene neigenden Bruche. Lichter bleigrau, und schwächer glänzend, als Selenblei; oft messinggelb oder violett angefaulen; von grauem Pulver. — Schmilzt, in einer an beiden Enden offenen Glasröhre erhitzt, unter Sublimation von Selen und seleniger Säure, zu einer, von geschmolzenem gelblichen Bleioxyd umgebenen, schwarzen Schlacke. ZINKERN (*Pogg.* 3, 275). Gibt beim Erhitzen in einer verschlossenen Glasröhre kein Sublimat von Selen. H. ROSK (*Pogg.* 3, 290). — Das von TANNGLASBACH: Zeigt, wie es scheint, hexaedrische Blätterdurchgänge; von 6,96 bis 7,04 spec. Gew.; feinkörnig, dem körnigen Bleiglanz sehr ähnlich, nur dunkler bleigrau; von grauschwarzem Pulver. Verknistert schwach beim Erhitzen in einer verschlossenen Glasröhre, und sublimirt Selen (nach anhaltendem starken Glühen 4,7 Proc., also die Hälfte des dem Kupfer angehörigen Selen betragend), blüht sich auf, schmilzt zu einer durchscheinenden, nach dem Erkalten schwarzen, an den Rändern gelben Masse, welche bei längerem Glühen erstarrt und auf der Oberfläche kupferrothe Punkte zeigt. Entwickelt beim Erhitzen in einer offenen Glasröhre auch einen schwachen Geruch nach schwefliger Säure; und gibt ein Sublimat von Selen, welches dann in selenige Säure übergeht. Auf der Kohle verbreitet es einen braunrothen Rauch mit starkem Selengeruch, gibt einen schwarzgrauen glänzenden und später, der Probe näher, einen gelben Beschlag, und lässt eine schwarze, stellenweise kupferrothe Schlacke. Färbt in der innern Flamme den Borax beryllgrün, und liefert ein graues, geschmeidiges Metallkorn. Löst sich in kalter, mäsig starker Salpetersäure mit grünblauer Farbe, unter Ausscheidung von Selen. KERSTEN.

<i>Selenkupferblei.</i>			H. ROSK.	KRISTEN.
2 Pb	309	57,78	58,87 bis 57,13	58,74
1 Cu	32	8,89	7,86 „ 9,55	8,08
3 Se	120	33,33	29,96	30,00
Fe			0,33	Ag 0,05
Fe u. Pb			0,44	Fe <sup>2</sup> O <sub>3</sub> 2,00
Unzersetztes Erz			1,00	S Spur
				Quarz 4,50
360			100,00	98,26
				98,31

c. PbSe, CuSe. — *Selenbleikupfer* der Mineralogen. — Findet sich in kleinen Trümmern; von 5,6 spec. Gew., sehr milde, etwas geschmeidig. Auf frischem Bruche zwischen bleigrau und violett, oder ganz violett (die violetten Stücke entwickeln beim Erhitzen Selen-Quecksilber. H. ROSK). Verhält sich vor dem Löthrohr wie b, ist aber noch leichter schmelzbar. ZINKEN. Entwickelt beim Erhitzen in einer verschlossenen Röhre kein Selen. H. ROSK.

<i>Selenbleikupfer.</i>			H. ROSK (von Tilkerode).	
Pb	104	48,15	47,43 bis 50,27	
Cu	32	14,81	15,45	14,23
3 Se	80	37,04	34,26	
Ag			1,29	1,09
PbO u. Fe <sup>2</sup> O <sub>3</sub>			2,08	
216			100,00	100,51

Schmelzt man Selenblei mit Halbselenkupfer (durch heftiges Glühen von Kupfer mit Selen dargestellt) zusammen, so erhält man ein leichter schmelzbares Gemisch, als Halbselenkupfer; dasselbe vermag noch mehr Selen aufzunehmen, ohne es beim Glühen in verschlossenen Gefäßen zu entwickeln. H. ROSK.

**G. Chromsaurer Kupferoxyd-Bleioxyd.** — *Vauquelin.* — Xsystem 2 u. 1gliedrig. Sehr kleine Nadeln und tropfsteinartige Massen. Spec. Gew. 6,8 bis 7,2. Härter als Gyps. Demantglänzend, durchscheinend; schwarzgrün ins Olivengrüne, Zeisiggrüne und Gelbe; von zeisiggrünem Pulver. — Schwillt vor dem Löthrohr auf der Kohle etwas auf, schmilzt dann unter starkem Schäumen zu einer dunkelgrauen, metallglänzenden, mit kleinen Metallkörnern umgebenen, Kugel. Löst sich in kohlensaurem Natron auf Platindrath unter Brausen zu einem klaren grünen, nach dem Abkühlen trüben, gelben Glase, Wasser durch chromsaurer Natron gelb färbend. Geht mit kohlensaurem Natron auf Kohle in dieselbe, und gibt beim Schlämmen Bleikörner. Löst sich, in kleiner Menge zu Borax gefügt, unter Brausen zu einem grünen Glase auf, welches, in der innern Flamme behandelt, beim Erkalten, je nach der Menge des Erzes, roth, undurchsichtig roth, oder schwarz wird; viel Erz bildet mit Borax sogleich eine schwarze Kugel. Verhält sich gegen Phosphorsalz, wie gegen Borax. BENZELIUS. — Gibt mit Salpetersäure eine dunkelgrüne Lösung und einen gelben Rückstand.

<i>Vauquelin.</i>		BENZELIUS (von Beresow).	
2 PbO	224	60,87	60,87
CuO	40	10,87	10,80
2 CrO <sub>3</sub>	104	28,86	28,33
368		100,00	100,00

**H. Antimon-Kupfer-Blei.** — Ein Lettermetall, vorzüglich, als das gewöhnliche, zeigte sich aus 50 Proc. Blei, 29,98 Kupfer, 77,77 Antimon und einer Spur Eisen zusammengesetzt. LASSAIGNE (J. Chim. med. 18, 73).

**I. Schwefel-Antimonkupferblei.** — a. *Bournonit*, *Spießglanzbleierz* oder *Schwarzspießglanzserz*. — Xsystem 2 u. 3gliedrig. Fig. 61 und gerad rectanguläre Säule, mit den Flächen a, y und i zugespitzt.

Von 5,7 — 5,8 spec. Gew. und von der Härte des Kalkspaths. Dunkelstahlgrau, von schwarzem Pulver. Gibt, in der offenen Röhre erhitzt, schweflige Säure und starken weissen Rauch, von welchem sich ein Theil als nicht schmelzbares und verdampfbares antimonigsaures Bleioxyd an die untere Seite der Röhre anlegt, der andere als verflüchtigbares Antimonoxyd an den oberen Theil. Schmilzt auf der Kohle unter Rauchen, erstarrt bei längerem Erhitzen zu einer schwarzen Kugel, welche bei stärkerem Blasen die Kohle mit Bleioxyd beschlägt, und sich in eine Schlacke verwandelt, in welcher Flüsse viel Kupfer anzeigen, und welche sich nach Fortschaffung des Blei's durch kohlensaures Natron in ein Kupferkorn verwandeln lässt. BERZELIUS. — Gibt mit Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel und Antimonoxyd eine blaue Lösung. Tritt an kochende Kalilauge einen Theil des Schwefelantimons ab.

	Bournonit.		H. ROSE. SMITHSON.		KIAPROTH.		DUPRÉNOY.	
		a		b	c	d	e	f
2Pb	208	41,85	40,84	41,67	39,0	42,50	38,9	40,2
2Cu	64	12,88	12,65	13,33	13,5	11,75	12,8	13,3
Sb	129	25,95	26,29	25,00	28,5	19,75	29,4	28,8
6S	96	19,32	20,31	20,00	16,0	18,00	19,4	17,9
Fe					1,0	5,00		

497 100,00 100,08 100,00 98,0 97,00 100,0 99,6  
 $2\text{PbS}, \text{Cu}_2\text{S} + \text{SbS}_3$ ; oder  $4\text{PbS}, \text{SbS}_3 + 2\text{Cu}_2\text{S}, \text{SbS}_3$ ; oder  $2(8\text{PbS}, \text{SbS}_3) + 3\text{Cu}_2\text{S}, \text{SbS}_3$ .

a. Von Pfaffenberg am Harz; — b. von Huel-Boys; — c. aus Cornwall; — d. von Klausthal; — e. von Alais; — f. aus Mexico. — Der derbe Bournonit von Freiberg (Fr. August), von 5,752 spec. Gew., hält 0,129 Proc. Silber, und der krystallisirte von Beihölle bei Freiberg, von 5,600 spec. Gew., hält 0,127 Proc. Silber. WEISSENBACH (*J. techn. Chem.* 10, 234).

b. *Antimonkupferglanz* oder *prismatoidischer Kupferglanz*. — Xystem 2 u. 2gliedrig. Fig. 61, mit t- und i-Flächen; spaltbar nach t. Spec. Gew. 5,7 (5,762, SCHNÖTTER). Härter als Gyps. Schwärzlichbleigrau, von gleichem Pulver. Mon. — Entwickelt, im Glasrohr erhitzt, Wasser, Schwefel und Schwefelarsen, und lässt eine rothbraune Schlacke. Schmilzt auf der Kohle unter Brausen und gelbem und weissem Beschlag zu einem bleigrauen Metallkorn, welches, nach längerem Rösten, mit kohlensaurem Natron ein Kupferkorn gibt. SCHNÖTTER (*Zeitschr. Phys. Math.* 8, 284).

	Antimonkupferglanz.		SCHNÖTTER.	
2Pb	208	28,42	29,90 bis	26,42
4Cu	128	17,49	17,35	16,83
Sb	129	17,62	16,65	16,41
As	75	10,24	6,04	8,17
12S	192	26,23	28,60	29,60
Fe			1,40	1,31
HO			2,31	2,31
	732	100,00	102,25	99,55

$2\text{PbS}, 4\text{CuS}, \text{SbS}_3, \text{AsS}_3$ ; oder  $2\text{PbS}, \text{AsS}_3 + 4\text{CuS}, \text{SbS}_3$ ?

K. *Schwefel-Wismuthkupferblei*. — *Nadelerz*. — Sechseckige Nadeln, der Länge nach spaltbar; von 6,12 KARSTEN, 6,757 FAIRB spec. Gewicht. Weich und milde. Stahlgrau, von schwarzgrauem Pulver. — Gibt beim Erhitzen in offener Röhre schweflige Säure und einen weissen Anflug, zu klaren Tropfen schmelzbar und zum Theil verdampfbar, und lässt ein Metallkorn, von geschmolzenem schwarzem Oxyd umgeben, welches beim Erkalten durchsichtig und grüngelb wird. Das Metallkorn gibt mit Flüssigkeiten schwache Kupferreaction, und liefert nach langem Blasen ein Kupferkorn. Auf Kohle schmilzt und raucht das Nadelerz, beschlägt sie gelb, und gibt ein dem Wismuth ähnliches

**Metallkorn.** BERZELIUS. Löst sich in Salpetersäure unter Abscheidung von schwefelsaurem Bleioxyd und etwas Schwefel.

	Nadelerz.		FRICK.		JOHN.
2 Pb	208	35,80	35,69 bis	36,05	24,32
2 Cu	64	11,02	11,79	10,59	12,10
Bi	213	36,66	34,82	36,45	43,20
6 S	96	16,52	16,05	16,61	11,58
Ni ?					1,58
Te ?					1,32
	581	100,00	98,15	99,70	94,10

Die Formel entspricht der des Bournonits (III, 457), nur dass Sb durch Bi vertreten ist.

**L. Kupfer-Blei-Zinn-Zink.** — a. Das *British bel Metal* hält 3,6 Proc. Zinn, 10,1 Zinn, 4,3 Blei und 90,0 Kupfer. THOMSON (*Ann. Phil.* 2, 209). — b. *Bidderyware* in Indien wird erhalten durch Vereinigung von 2 Th. Zinn, 4 Blei und 16 Kupfer, und Zusammenschmelzen von 3 Th. dieses Gemisches mit 16 Th. Zink. WILKINS (*Ann. Phil.* 2, 471).

### Kupfer und Eisen.

**A. Kupfer-Eisen.** — Die Vereinigung gelingt schwierig. — 100 Th. Kupfer lassen sich mit 1 bis 100 und mehr Th. Stabeisen zusammenschmelzen. Die Intensität der Kupferfarbe nimmt zu, bis die Mengen gleich sind; je mehr aber die Menge des Eisens die des Kupfers übertrifft, desto blasser wird das Gemisch auf dem Bruche. Das Gemisch von 2 Th. Kupfer und 1 Eisen hat grofse Festigkeit; bei mehr Eisen nimmt die Härte zwar zu, aber die Festigkeit ab, und der Bruch wird dann blättrig. — Aus Kupferkiesen lassen sich solche Legirungen nach abweichenden Verhältnissen darstellen: Eine dieser Art zeigte sich aufsen kupferroth, von blassem gleichförmigen Bruche und magnetisch. Eine andere aufsen kupferroth ins Graue, von tief kupferrothem und blättrigem Bruche, magnetisch, mit eingemengten einzelnen Kupferkörnern und wenigen Eisenkörnern. Eine dritte war eisenfarbig, hart, von blättrigem Bruche, stark magnetisch, und zeigte einzelne Kupferkörner und viel Eisenkörner. MUSHET (*Phil. Mag.* J. 6, 61). — Nach früheren Angaben ist das Kupfereisen grau, wenig dehnbar, strengflüssiger als Kupfer, und selbst beim Gehalt von nur  $\frac{1}{10}$  Eisen magnetisch. — Die Rothbrüchigkeit des Eisens scheint bisweilen von beigemischtem Kupfer herzurühren.

**B. Kohlenstoff-Kupfer-Eisen.** — Kohlenstoff erschwert die Verbindung von Eisen und Kupfer. MUSHET. — Das Kupfer macht den Stahl schlechter, FARADAY u. STODART, und bei mehr als 2 Procent spröde, BRÉANT. — a. 19 Th. Stahl, mit 1 Th. Kupfer zusammengeschmolzen, geben ein Gemisch von strahligkrystallischer Oberfläche, härter als Gussstahl, aber nicht brauchbar, da es keine Schneide annimmt; das Kupfer lässt sich im Gemisch erkennen. — b. 10 Th. Stahl auf 1 Kupfer: Weniger krystallisch, hart und spröde, zeigt einige Kupferpunkte. — c. 5 Th. Stahl auf 1 Kupfer: Ist inniger gemischt, zeigt körnigen Bruch, und beim Feilen Kupferfarbe. — d. 3 Th. Stahl auf 1 Kupfer. — Ein Theil des Kupfers setzt sich unter den Stahl, und auch auf dem Bruche zeigen sich ausgeschleddene Kupfertheile. — Weifses Gusseisen verhält sich gegen Kupfer gleich dem Stahl, doch ist das Gemisch weniger innig, und es nimmt höchstens  $\frac{1}{20}$  Kupfer auf, und graues Gusseisen noch weniger. MUSHET.

**C. Schwefel-Kupfereisen.** — a. *Buntkupfererz.* — Würfel und Cubooktaeder, undeutlich nach dem Oктаeder spaltbar. Spec. Gew. 4,9 bis 5,1. Von der Härte des Kalkspaths. Auf frischem Bruche zwischen Kupferroth und Tombakbraun, schnell bunt anlaufend; von grauschwarzem Pulver. — Entwickelt, bei abgehaltener Luft geglüht, keinen Schwefel; gibt in einer offenen Glasröhre viel schwedige Säure, kein Sublimat. Läuft auf der Kohle vor dem Löthrohr dunkel an, wird dann schwarz und beim Erkalten roth. Schmilzt leicht zu einem spröden Korn, welches nach hinreichendem Blasen magnetisch ist, und auf dem Bruche grauroth erscheint. Liefert, nach langem Rösten mit wenig Borax behandelt, ein Kupferkorn, und, nach völlig verjagtem Schwefel, mit kohlensaurem Natron getrennte Körner von Kupfer und von Eisen. Nach dem Rösten zeigt es mit Flüssen die Reactionen von Kupferoxyd und Eisenoxyd. **BERZELIUS.** Mit Salzsäure befeuchtet, färbt es die Löthrohrflamme blau.

Die Analysen des Buntkupfererzes geben keine gemeinschaftliche Formel. Entweder sind verschiedene Arten von Buntkupfererz zu unterscheiden, oder es ist anzunehmen, dass es nur eine Art gibt, etwa  $\text{Fe}, 3\text{Cu}, 8\text{S}$  (da das krystallisirte Erz diese Zusammensetzung zeigt), die aber durch Beimischung verschiedener Mengen von Halbschwefelkupfer, Kupferkies u. s. w. in ihrer Mischung verändert wird. Die Analysen entsprechen folgenden Berechnungen:

	At.	I	a	At.	II	b		
Fe	4	112	17,95	1	28	16,28		
Cu	11	352	56,41	3	96	55,81		
S	10	160	25,64	3	48	27,91		
Quarz			0,12			28,24		
		624	100,00		172	100,00		
			99,99			99,84		
	At.	III	c	At.	IV	d		
Fe	2	56	14,89	1	28	18,70		
Cu	7	224	58,58	4	128	62,75		
S	6	96	25,53	3	48	28,55		
Quarz						0,50		
		376	100,00		204	100,00		
			100,00			99,82		
	At.	V	e	f	g			
Fe	1	28	11,11	11,81	11,57	11,53		
Cu	5	160	63,50	63,84	63,03	62,70		
S	4	64	25,39	24,70	25,08	25,70		
Quarz						0,08		
		252	100,00		99,66	99,96		
			99,85					
	At.	VI	h	i	k	At.	VII	l
Fe	1	28	7,69	7,54	7,13	1	28	6,8
Cu	8	256	70,33	69,73	70,0	9	288	69,9
S	5	80	21,98	22,65	20,0	8	96	23,3
		364	100,00	99,92	97,9		412	100,0
				100,00				99,89

a ist derbes Buntkupfererz von Märtanberg in Dalarne. **PLATTNER** (*Pogg.* 47, 351). — b. Krystallisirtes von der Condorra-Grube in Cornwall. **PLATTNER.** — c. Würfel von unbekanntem Fundorte. Die Abweichung dieser Analyse von der von b rührte vielleicht nur von beigemengtem Kupferoxyd her. **VARRENTRAPPE.** — d. Buntkupfererz von Ross-Inland. **PHILLIPS.** — e. Von Westmanland. **HISINGER.** — f. Derbes, von der Woitzkischen Grube am weissen Meer. **PLATTNER.** — g. Von Bristol in Connecticut. **BODEMANN.** — h. Derbes von Eisleben. **PLATTNER.** — i. Von Nadaud. **BRATHIER.** — k. Von Montecastelli. **BRATHIER.** — l. Derbes von Sangershausen. **PLATTNER.**

Aus obigen Berechnungen I bis VI lassen sich zum Theil zweierlei Formeln erhalten, jenachdem man im Buntkupfererz  $\text{FeS}$  oder, wie **PLATTNER** vorzieht,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  annimmt: Berechnung I gibt:  $4\text{FeS}, \text{CuS} +$

$5\text{Cu}^2\text{S}$ . Um hier die zweite Formel möglich zu machen, nimmt PLATTNER neben  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  auch  $\text{FeS}$  im Erze an. — Berechnung II gibt  $\text{FeS}$ ,  $\text{CuS} + \text{Cu}_2\text{S}$ ; oder  $\text{Fe}_2\text{S}_3 + 3\text{Cu}_2\text{S}$ . — Berechnung III:  $2\text{FeS}$ ,  $\text{CuS} + 3\text{Cu}_2\text{S}$ . Die zweite Formel geht nicht. — Berechnung IV:  $\text{FeS} + 2\text{Cu}_2\text{S}$ . Die zweite Formel geht nicht. — Berechnung V:  $\text{FeS}$ ,  $\text{CuS} + 2\text{Cu}_2\text{S}$ ; oder  $\text{Fe}_2\text{S}_3 + 5\text{Cu}_2\text{S}$ . — Berechnung VI:  $\text{FeS} + 4\text{Cu}_2\text{S}$ . Die zweite Formel geht nicht. — Berechnung VII:  $\text{FeS}$ ,  $\text{CuS} + 4\text{Cu}_2\text{S}$ ; oder  $\text{Fe}_2\text{S}_3 + 3\text{Cu}_2\text{S}$ . — Da sich bei der Annahme von  $\text{FeS}$  im Buntkupfererz die Berechnung am besten den Analysen anpasst, so möchte sie den Vorzug verdienen.

Das Buntkupfererz, in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, zeigt einigen Gewichtsverlust, und zwar a: 2,19 bis 2,59 Proc.; f: 2,06 bis 2,66; h: 0,86 bis 1,03, und l: 1,0 bis 1,1 Procent. Dieser Verlust rührt theils von Schwefel her, sofern sich  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  in  $2\text{FeS}$  verwandelt [oder  $2\text{CuS}$  in  $\text{Cu}_2\text{S}$ ], theils von Sauerstoff, wegen etwa beigemengten Kupferoxyds, da sich nach der Behandlung mit Wasserstoffgas reducirte Kupfertheilchen erkennen lassen. PLATTNER.

b. *Kupferkies*. — Xsystem 4gliedrig. Grundform: Fig. 23.  $e : e' = 109^\circ 54'$ ;  $e : e'' = 108^\circ 40'$ ; Fig. 24 unregelmäßiges Tetraeder, durch Verdrängung 4 abwechselnder Flächen von Fig. 23; spitzes Oktaeder, Fig. 21,  $e : e'' = 126^\circ 11'$  u. a. Gestalten. Spec. Gew. 4,16. Von der Härte des Flussspath. Gibt am Stahl keine Funken. Messinggelb, oft bunt angelaufen, von grünschwarzem Pulver. — Verhält sich vor dem Löthrohr wie das Buntkupfererz. BRAZILIUS. Löst sich in Salpetersalzsäure unter Abscheidung von Schwefel, schwieriger in Salpetersäure. — Verliert beim Glühen im Kohlentiegel 9 Proc. Schwefel. BERTHIER.

160 Th. Kupferkies, mit 50 Th. Bleiglätte geglüht, schmelzen unter Aufschäumen und Ausscheidung von 6 Th. ductilem Blei zu einer teigigen Masse, welche beim Erkalten zu einer braunen glasigen Schlacke erstarrt. — Bei 100 Th. Glätte erhält man unter Aufkochen 85 Th. Blei, 11,5 Th. graue Masse und darüber glasige Schlacke. — Bei 200 Th. Glätte: 49 Th. Blei, darüber wenig graue Masse und darüber durchscheinende, dunkelrothbraune Schlacke. — Bei 300 Th. Glätte: Die Schmelzung erfolgt leicht, fast ohne Aufkochen, unter Abscheidung von 72 Th. Blei und Bildung einer dichten, glänzenden, hellgrauen Schlacke. Also ist, wenn man etwa aus goldhaltendem Kupferkies das Gold gewinnen will, zu seiner völligen Verschlackung ungefähr das 3fache Gewicht Glätte nöthig. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 39, 256).

<i>Kupferkies.</i>		<i>H. ROSE.</i>		<i>PHILLIPS.</i>		<i>HARTWALL.</i>	
		a	b	c	d	e	
Fe	28	30,44	30,47	32,00	30,20	30,80	30,03
Cu	32	34,78	34,40	33,12	30,00	31,20	32,20
S	32	34,78	35,87	36,52	35,16	34,46	36,33
Bergart		0,27	0,39	0,50	1,10	1,10	0,93
As, Pb u. Verlust				2,14	2,44		
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u. erdige Theile 1,30							
	92	100,00	101,01	100,03	100,00	100,00	100,79
<i>BERTHIER.</i>				<i>QUANEVILLE.</i>			
	f	g	h	i	k	l	m
Fe	29,2	31,5	30,0	32,2	32,0	32,3	33,0
Cu	32,6	32,1	33,3	31,2	34,0	30,2	30,5
S	32,0	36,3	32,0	33,6	30,8	37,0	35,0
Bergart	3,2		2,6	1,6	2,0		
	97,0	99,9	97,9	98,6	98,8	99,5	98,5

a. Krystallisirter Kupferkies von Ramberg im Sayn'schen. — b. Krystallisirter Kupferkies aus dem Fürstenberg'schen. Der krystallisirte Kupferkies von Freiberg zeigt dieselbe Zusammensetzung. (*Gibb.* 72, 195). — c. Krystallisirter Kupferkies. — d. Traubiger Kupferkies. —

c. Kupferkies von Ortrjårfvi. — f. Derber Kupferkies von Allagne. — g. dessgl. von Allevard. — h. dessgl. aus Sachsen. — i. Von unbekannter Herkunft. — k. Von Combelles. — l. Von Sainbel. — m. Von Baigorrry. Die Formel des Kupferkieses ist entweder  $\text{FeS}$ ,  $\text{CuS}$  oder  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; H. Rose gibt letzterer Formel den Vorzug.

**D. Schwefelsaures Kupferoxyd-Eisenoxydul.** — *Kupferhaltender Eisenvitriol.* — Kommt im Handel als *Adler-, Doppelt-Adler-, Admonter, Salzburger* oder *Baireuther Vitriol* vor, und wird zum Theil erhalten durch Auflösen von Kupfer in der, freie Säure haltenden Vitriollauge, die durch Auslaugen des verwitterten Strahlkieses erhalten wird, sofern das darin enthaltene Eisenoxydul aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und diesen an das Kupfer überträgt. — Seine Krystalle haben bei 9 Proc. Eisenvitriol und mehr die Gestalt des Eisenvitriols, bei weniger als 9 Procent Eisenvitriol die des Kupfervitriols. BEUDANT. Die Krystalle von der Form des Eisenvitriols halten 7 At. Krystallwasser. MITSCHERLICH. Sie sind um so grüner, je mehr Eisen, um so blauer, je mehr Kupfer sie enthalten. — Analysen des käuflichen kupferhaltenden Vitriols: FICINUS (*Kastn. Arch.* 10, 484; HEEREN (*J. pr. Chem.* 11, 378).

**E. Schwefelantimon-Schwefelkupfereisen.** — *Fahlerz.* — Das Antimon ist im lichten Fahlerz zum Theil, im Tennantit völlig durch Arsen vertreten; auch ist ein Theil des Eisens durch Zink, und im Quecksilber-Fahlerz durch Quecksilber ersetzt; im Silber-Fahlerz vertritt Silber einen Theil des Eisens und Kupfers. — System regulär. Fig. 2, 13, 14, 15, 16 u. a. Gestalten; wenig spaltbar nach den Tetraeder-Flächen. Härter als Kalkspath.

a. *Tennantit.* — (Bloß Arsen, kein Antimon haltend.) Fig. 2, 3, 4, 6, 8 u. 13. Spec. Gew. 4,375. Bleigrau ins Eisenschwarze. Verknüpfert vor dem Löthrohr, verbrennt mit blauer Flamme und Arsenrauch, und schmilzt zur magnetischen Schlacke.

	At.			KUDERNATSC.	PHILLIPS.	HEMMING.
Fe	1	28	3,71	3,57	9,26	14,2
Ag				Spur		
Cu	3+8	352	46,68	48,94	45,32	48,4
As	2	150	19,80	19,10	11,94	11,5
S	14	224	29,71	27,76	28,74	21,8
Quarz				0,08	5,90	5,0
		754	100,00	99,45	100,16	100,9

( $\text{FeS} + 3\text{CuS}$ ) +  $4\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{AsS}_3 = 4[(\frac{1}{4}\text{Fe}, \frac{1}{4}\text{Cu})\text{S}], \text{AsS}_3 + 4\text{Cu}_2\text{S}, \text{AsS}_3$ .  
 WEISSNBACH fand im Tennantit von Cornwall 0,017 Proc. Silber und 43,8 Kupfer.

b. *Lichtes Fahlerz.* — (Neben Antimon viel Arsen haltend.) Spec. Gew. ungefähr 4,5 bis 4,7. Stahlgrau, ins Bleigraue, von schwarzem Pulver.

	At.		H. ROSE.		At.		H. ROSE.
			a				b
Zn	5	160	3,34	3,69	4	128	2,56
Fe	8	224	4,68	4,66	8	224	4,51
Ag				0,60	1	108	2,17
Cu	11+48	1888	39,45	40,60	11+48	1888	37,99
Sb	5	645	13,48	12,46	7	908	18,17
As	7	525	10,97	10,19	5	375	7,54
S	84	1344	28,08	26,88	84	1344	27,04
Quarz				0,41			26,38
		4786	100,00	99,44		4970	100,00

a. Von Markirchen im Elsass. =  $(5\text{ZnS}, 8\text{FeS}, 11\text{CuS}) + 24\text{Cu}_2\text{S} + (5\text{SbS}_3, 7\text{AsS}_3) = 4[(\frac{1}{4}\text{Zn}, \frac{1}{4}\text{Fe}, \frac{1}{4}\text{Cu})\text{S}], (\frac{1}{4}\text{Sb}, \frac{1}{4}\text{As})\text{S}_3 + 4\text{Cu}_2\text{S}$ ,



AsS<sub>3</sub>. — b. Von Gersdorf bei Freiberg. = (4ZnS, 8FeS, 1AgS, 14CuS) + 24Cu<sub>2</sub>S + (7SbS<sub>3</sub>, 5AsS<sub>3</sub>) = 4[( $\frac{1}{14}$ Zn,  $\frac{1}{14}$ Fe,  $\frac{1}{14}$ Ag,  $\frac{1}{14}$ Cu)S], SbS<sub>3</sub> + 4Cu<sub>2</sub>S, ( $\frac{1}{5}$ Sb,  $\frac{1}{5}$ As)S<sub>3</sub>. — Nach WEISSBACH hat b ein spec. Gew. von 4,722, und hält 1,77 Proc. Silber und 38,5 Kupfer.

γ. *Dunkles Fahlerz*. — (Neben Antimon wenig oder kein Arsen haltend.) Von 4,7 bis 4,9 spec. Gew. Eisenschwarz ins Stahlgraue. Bei größerem Gehalt an Zink von dunkelrothem Pulver; so bei a, b und c.

H. Rosk.					H. Rosk.				
	At.		a		At.		b		
Zn	6	192	5,64	6,95	10	320	6,90	7,29	
Fe	2	56	1,65	1,52	1	28	0,60	0,86	
Ag				0,88				0,62	
Cu	8+32	1280	37,62	38,42	11+44	1760	38,05	37,98	
Sb	7	908	26,55	25,27	9	1161	24,96	23,94	
As	1	75	2,20	2,26	2	150	3,22	2,88	
S	56	896	26,34	25,03	77	1232	26,27	25,77	
3402 100,00 100,18					4651 100,00 99,84				

H. Rosk.				
	At.		c	
Zn	5	160	6,00	5,55
Fe	2	56	2,10	2,27
Ag	1	108	4,05	4,97
Cu	4+24	896	33,61	34,48
Sb	6	774	29,03	28,24
S	42	672	25,81	24,73
2666 100,00 100,24				

a. Von der Aurora bei Dillenburg. (6ZnS, 2FeS, 8CuS) + 16Cu<sub>2</sub>S + (7SbS<sub>3</sub>, AsS<sub>3</sub>) = 4[( $\frac{1}{14}$ Zn,  $\frac{1}{14}$ Fe,  $\frac{1}{14}$ Cu)S], SbS<sub>3</sub> + 4Cu<sub>2</sub>S, ( $\frac{1}{5}$ Sb,  $\frac{1}{5}$ As)S<sub>3</sub>. Zeigt 4,846 spec. Gew., und hält 0,56 Proc. Silber und 38,5 Kupfer. WEISSBACH. — b. Von Kapnik in Ungarn. (10ZnS, FeS, 11CuS) + 22Cu<sub>2</sub>S + (9SbS<sub>3</sub>, 2AsS<sub>3</sub>) = 4[( $\frac{10}{21}$ Zn,  $\frac{1}{21}$ Fe,  $\frac{11}{21}$ Cu)S], SbS<sub>3</sub> + 4Cu<sub>2</sub>S, ( $\frac{9}{11}$ Sb,  $\frac{2}{11}$ As)S<sub>3</sub>. Zeigt 4,75 spec. Gew., und hält 1,01 Proc. Silber und 37,6 Kupfer. WEISSBACH. — c. Von Zilla bei Clausthal. (5ZnS, 2FeS, 1AgS, 4CuS) + 12Cu<sub>2</sub>S + 6SbS<sub>3</sub> = 4[( $\frac{1}{12}$ Zn,  $\frac{1}{12}$ Fe,  $\frac{1}{12}$ Ag,  $\frac{1}{12}$ Cu)S], SbS<sub>3</sub> + 4Cu<sub>2</sub>S, SbS<sub>3</sub>.

BROMEIS.					SANDER.				
	At.		d		At.		e		
Zn	1	32	3,70	5,02					
Fe	1	28	3,25	4,42	2	56	4,16	4,5	
Ag				1,09	1	108	7,90	8,9	
Cu	2+8	320	37,13	37,11	3+12	490	35,11	35,7	
Sb	2	258	29,93	25,97	3	387	28,31	26,8	
S	14	224	25,99	23,76	21	336	24,58	24,1	
Pb				0,54				0,9	
Unzersetzt				0,47					

862 100,00 98,38      1367 100,00 100,9

d. Derbes Fahlerz von Durango in Mexico. (1ZnS, 1FeS, 2CuS) + 4Cu<sub>2</sub>S + 2SbS<sub>3</sub> = 4[( $\frac{1}{4}$ Zn,  $\frac{1}{4}$ Fe,  $\frac{1}{2}$ Cu)S], SbS<sub>3</sub> + 4Cu<sub>2</sub>S, SbS<sub>3</sub>. — e. Krystallisiertes von Clausthal. (2ZnS, 1FeS, 3CuS) + 12Cu<sub>2</sub>S + 3SbS<sub>3</sub> = 4[( $\frac{1}{4}$ Zn,  $\frac{1}{4}$ Fe,  $\frac{3}{4}$ Cu)S], SbS<sub>3</sub> + 4Cu<sub>2</sub>S, SbS<sub>3</sub>.

δ. *Silberfahlerz*. — (Dunkles Fahlerz, reich an Silber.) — a. Das Wolfacher Graugilligerz zeigt Dodekaeder mit Tetraeder- und Würfel-Flächen, und 5,007 spec. Gew. WEISSBACH. — b. Das sogen. *krystallisierte Weissgilligerz* von Freiberg kommt in Tetraedern vor, und gibt ein schwarzes Pulver. H. Rosk.

Graugiltigerz.					Weißgiltigerz.				
At.				H. ROSK. KLAP- ROTH.	At.				H. ROSK.
Zn	8	96	3,24	3,10	2	64	1,45	0,99	
Fe	4	112	3,78	3,72	12	336	7,63	5,98	
Ag	5	540	18,23	17,71	2+11	1404	31,88	31,29	
Cu	24	768	25,92	25,28	21	672	15,25	14,81	
Sb	6	774	26,14	26,63	8	1032	23,43	24,63	
S	42	672	22,68	23,52	56	896	20,86	21,17	

2962 100,00 99,91 98,25      4404 100,00 99,87

Graugiltigerz:  $(3\text{ZnS}, 4\text{FeS}, 5\text{AgS}) + 12\text{Cu}^2\text{S} + 6\text{SbS}^3 = 4[(\frac{3}{12}\text{Zn}, \frac{4}{12}\text{Fe}, \frac{5}{12}\text{Ag})\text{S}], \text{SbS}^3 + 4\text{Cu}^2\text{S}, \text{SbS}^3$ . — Weißgiltigerz:  $(2\text{ZnS}, 12\text{FeS}, 2\text{AgS}) + (5\frac{1}{2}\text{Ag}^2\text{S}, 10\frac{1}{2}\text{Cu}^2\text{S}) + 12\text{SbS}^3 = 4[(\frac{2}{12}\text{Zn}, \frac{12}{12}\text{Fe}, \frac{2}{12}\text{Ag})\text{S}], \text{SbS}^3 + 4[(\frac{11}{12}\text{Ag}^2, \frac{11}{12}\text{Cu}^2)\text{S}], \text{SbS}^3$ . Es wurde hierbei angenommen, dass sich der größere Theil des Silbers im Weißgiltigerz nicht als Einfachschwefelsilber =  $\text{AgS}$ , sondern als Halbschwefelsilber =  $\text{Ag}^2\text{S}$  befindet, und einen Theil des  $\text{Cu}^2\text{S}$  vertritt. s. u.

Ueber anderes Weißgiltigerz, welches zum Theil nicht zum Fahlerz gehören möchte, vgl. WEISENBACH (*J. techn. Chem.* 10, 215), und über verschiedene Arten von Weißkupfererz: BREITHAUPT (*Pogg.* 58, 281; 59, 325).

a. Quecksilberfahlerz. — (Dunkles Fahlerz, Quecksilber haltend.)

a. Von Val di Castello. Derb, von 5,092 spec. Gew., eisenschwarz, von dunkelrothbraunem Pulver. Gibt, für sich im Glaskolben erhitzt, wenig braunrothes Sublimat, aber mit kohlenäurem Natron Quecksilber. Entwickelt beim Erhitzen im offenen Glasrohr schwefelige Säure und Antimonoxyd. Schmilzt leicht auf der Kohle, und gibt nahe bei der Probe einen Beschlag von Zinkoxyd, entfernter: von Antimonoxyd. Wird völlig durch Salpetersalzsäure zersetzt, so wie, nur langsamer, durch rauchende Salpetersäure. KERSTEN (*Pogg.* 59, 131). — b. Von Kutterbach bei Iglo. H. ROSE u. SCHRIDTHAUER (*Pogg.* 58, 161).

KERSTEN.					SCHRIDT- HAUER.				
	At.	a		At.	b				
Zn	6	192	5,45	6,05	1	32	0,66	1,01	
Fe	3	84	2,39	1,89	8	224	4,63	4,90	
Hg	1	100	2,84	2,70	4	400	8,26	7,52	
Ag				0,33				Spur	
Cu	6+32	1216	34,55	35,80	9+44	1696	35,03	35,90	
Sb	8	1032	29,32	27,47	8	1032	21,32	18,48	
As					3	225	4,65	3,98	
S	56	896	25,45	24,17	77	1232	25,45	23,34	
Pb								Spur	
Quarz								2,73	

3520 100,00 99,41      4841 100,00 97,86

a =  $(6\text{ZnS}, 3\text{FeS}, 1\text{HgS}, 6\text{CuS}) + 16\text{Cu}^2\text{S} + 8\text{SbS}^3 = 4[(\frac{6}{16}\text{Zn}, \frac{3}{16}\text{Fe}, \frac{1}{16}\text{Hg}, \frac{6}{16}\text{Cu})\text{S}], \text{SbS}^3 + 4\text{Cu}^2\text{S}, \text{SbS}^3$ . — b =  $(12\text{ZnS}, 8\text{FeS}, 4\text{HgS}, 10\text{CuS}) + 32\text{Cu}^2\text{S} + 8\text{SbS}^3 + 3\text{AsS}^3 = 4[(\frac{12}{44}\text{Zn}, \frac{8}{44}\text{Fe}, \frac{4}{44}\text{Hg}, \frac{10}{44}\text{Cu})\text{S}], \text{SbS}^3 + 4\text{Cu}^2\text{S}, (\frac{3}{44}\text{Sb}, \frac{3}{44}\text{As})\text{S}^3$ .

Bei den vorstehenden Berechnungen der Fahlerze habe ich folgende allgemeine Formel zum Grund gelegt:  $4\text{MS}, \text{RS}^3 + 4\text{M}^2\text{S}, \text{RS}^3$ . Unter MS ist Einfachschwefel-Zink, -Eisen, -Quecksilber, -Silber und -Kupfer zu verstehen; unter  $\text{M}^2\text{S}$ : Halbschwefelkupfer und zum Theil auch Halbschwefelsilber (eine nicht für sich bekannte, aber dem Silberoxydql entsprechende und daher mögliche Verbindung).  $\text{RS}^3$  ist Dreifachschwefelarsen und Dreifachschwefelantimon. Fast alle Berechnungen entsprechen sehr genügend der Analyse, nur dass diese meistens weniger Schwefel, Arsen und Antimon angibt, weil diese bei der von H. ROSE eingeführten Zerlegung durch Chlor in flüchtige, kaum völlig verdichtbare Chlorverbindungen übergehen.

H. ROSE, dessen trefflichen Untersuchungen wir erst die genauere Kenntniss der stöchiometrischen Zusammensetzung des Fahlerzes ver-

danken, nimmt für dasselbe die Formel an:  $4\text{MS}, \text{RS}^3 + 2(4\text{M}^2\text{S}, \text{RS}^3)$ . Diese Formel ist aber weniger einfach; außerdem erheischt sie beim Silberfahlerz, dass man das Atomgewicht des Silbers von 108 auf 54 herabsetzt, und also das bisherige Einfachschwefelsilber,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , als Halbschwefelsilber,  $\text{Ag}^2\text{S}$ , betrachtet, damit dieses im zweiten Gliede,  $2(4\text{M}^2\text{S}, \text{RS}^3)$ , das fehlende  $\text{Cu}^2\text{S}$  ersetzen könne. Da nun das Silberoxyd mit Kali und Natron isomorph ist (I, 85, unten), so müsste man bei den Atomen des Kaliums und Natriums dieselbe Halbierung vornehmen, und würde für ihre Verbindungen minder einfache Formeln erhalten.

**F. Kupfer-Eisen-Zink.** — 80 Th. Zink geben mit 1 Th. Kupfer und 1 Gusseisen *Sorrel's weisses Messing*. Dasselbe hat Ansehen und Bruch des gewöhnlichen Zinks, ist so hart wie Kupfer, zäher als Gusseisen, lässt sich drehen, feilen und bohren, und rostet selbst an feuchten Orten nicht. *BERTHIER (Pogg. 52, 344).*

**G. Schwefelsinn-Schwefeleisenkupfer.** — *Zinnkies.* — Von 4,35 bis 4,454 spec. Gew., härter als Kalkspath; stahlgrau ins Messinggelbe, von schwarzem Pulver. — Schmilzt auf der Kohle bei starkem Glühen, unter Entwicklung schwefliger Säure und Bildung vom weissem Zinnoxyd, welches die Probe und die nächste Umgebung bedeckt, und sich nicht fortblasen lässt. Gibt nach langem Rösten auf der Kohle ein sprödes Metallkorn, welches Flüsse nach Art des Eisens und Kupfers färbt. Liefert, nach langem Rösten, beim Schmelzen mit einem Gemisch aus kohlensaurem Natron und Borax ein blassrothes, hartes, etwas sprödes Kupferkorn. *BRACKLIUS.* Löst sich leicht mit blauer Farbe in Salpetersäure, unter Abscheidung von Zinnoxyd und Schwefel.

Zinnkies aus Cornwall.				KUDERNATSCH. KLAPROTH. JOHNSTON.		
At.						
Zn				1,77		10,11
Fe	2	56	13,02	12,44		4,79
Cu	4	128	28,77	29,89	12,0	28,55
Sn	2	118	27,44	25,55	26,5	31,62
S	8	128	28,77	29,84	30,5	29,98
Bergart				1,02		
				430	100,00	
				28,81	99,0	100,00

$2\text{FeS}, \text{SnS}^2 + 2\text{Cu}^2\text{S}, \text{SnS}^2$ . — Nach *WEISSENBACK* hält der Zinnkies aus Cornwall 0,02 Proc. Silber und 28,0 Kupfer; der von Zinnwald, 0,017 Silber und 24,6 Kupfer.

#### Kupfer und Kobalt.

**Schwefelsaures Kupferoxyd-Kobaltoxydul.** — Lange schiefe rhombische Säulen, wie die des Eisenvitriols, mit kaum abweichenden Winkeln. [Aber der Eisenvitriol hält 7 At. Wasser, und dieses Salz 10]. Dunkel buttelgrün, aber bei durchfallendem Lichte rosenroth, von schrumpfend metallischem Geschmacke, leicht in Wasser löslich. *LIEBIG (Schw. 47, 495).*

Krystallisirt.		LIEBIG.	
2 CoO	75	14,85	14,82
CuO	40	7,92	7,50
3 SO <sup>3</sup>	120	23,76	23,43
30 H <sub>2</sub> O	270	53,47	53,01

$2(\text{CoO}, \text{SO}^3 + 10\text{Aq}) + \text{CuO}, \text{SO}^3 + 10\text{Aq}$  505 100,00 98,76

Nach *MITSCHNERICH* hat das Salz bei vorwiegendem Kobaltvitriol die Gestalt des Eisenvitriols und hält 7 At. Wasser.

## Kupfer und Nickel.

**A. Nickel-Kupfer.** — Sehr dehnbar; um so weißer, je reicher an Nickel. Läuft nach GEITNER leichter an der Luft an, als das Argentan. — Das Nickel verliert schon durch wenig Kupfer seinen Magnetismus, aber die geringste Menge Eisen stellt ihn wieder her. ERDMANN (*Schw.* 48, 138).

10 Th. Kupfer auf 1 Nickel: Blasskupferroth, völlig ductil. — 10 Th. Kupfer auf 2 Nickel: Röthlichweiß. — 10 Th. Kupfer auf 3 Nickel: Fast ganz weiß. — 10 Th. Kupfer auf 4 Nickel: Ganz weiß, auf dem Probirstein von der Farbe des Silbers. FRICK (*Schw.* 49, 141).

Alte Schlacken von eingegangenen Bergwerken bei Suhl hatten weißes Metallkörner, welche jetzt gewonnen, und als *Suhler Weißkupfer* in den Handel gebracht werden. Dieses hält nach BRANDES (*Schw.* 38, 17): 8,75 Nickel, 89 Kupfer, 0,75 Schwefel und Antimon und 1,75 Eisen, Kieselerde und Alaunerde.

**B. Schwefelsaures Kupferoxyd-Nickeloxydul.** — Bei weniger Kupfervitriol haben die Krystalle die Gestalt des Eisenvitriols und halten 7 At. Krystallwasser; bei mehr Kupfervitriol sind sie wie dieser krystallisirt, und halten 5 At. Wasser. MITSCHERLICH. — Die von BREWSTER u. FYFE (*Schw.* 33, 345) untersuchten Krystalle dieses Salzes halten 39,5 Nickeloxydul, 5,3 Kupferoxyd, 25,5 Schwefelsäure und 39,7 Wasser. — BROOKE (*Ann. Phil.* 23, 117) erhielt 2 u. 1gliedrige Krystalle, nach Fig. 83, jedoch ohne die  $\alpha$ -Flächen;  $i : u$  oder  $u' = 100^\circ 15'$ ;  $i : f = 117^\circ 30'$ ;  $u : u' = 83^\circ 30'$ . Die Lösung dieser Krystalle in Wasser lieferte beim Abdampfen und Erkalten zuerst Krystalle von Kupfervitriol, dann wieder von diesem Doppelsalze, nebst Krystallen von rhombischem schwefelsauren Nickeloxydul.

**C. Schwefelsaures Kupferoxyd-Nickeloxydul-Kali.** — Schließt aus der gemischten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydalkali und schwefelsaurem Nickeloxydalkali in den Säulen des schwefelsauren Bittererdeammoniaks an. Sie sind blaugrün, luftbeständig, färben sich beim Erhitzen unter Wasserverlust fahlgelb, und lösen sich in 4 Th. Wasser, nicht in Weingeist. BETTE (*Ann. Pharm.* 14, 279).

$(\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{NiO}, \text{SO}_3 + 6\text{Aq}) + (\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{CuO}, \text{SO}_3 + 6\text{Aq}).$

			BRTR.
2 KO	94,4	21,46	19,60
NiO	37,5	8,52	8,70
CuO	40	9,09	8,75
4 SO <sub>3</sub>	160	86,38	85,82
12 H <sub>2</sub> O	108	24,55	26,25
	489,9	100,00	99,18

**D. Kupfer-Nickel-Zink.** — Weiskupfer, Packfong (eigentlich Packtong, d. h. weißes Kupfer, SCHOTT), Neusilber, Argentan, Maillechort.

Man schmelzt zuerst das Kupfer und Nickel in einem Tiegel zusammen, und trägt hierzu nach und nach das Zink in vorher erhitzten Stücken. Oder man bringt die 3 verkleinerten Metalle gemengt in einen Tiegel, so dass sich zu unterst und zu oberst Kupfer befindet, bedeckt mit Kohlenstaub, und schmelzt im stark ziehenden Windofen unter fleißigem Umrühren, damit sich das strengflüssige Nickel völlig auflöse. Das Gemisch wird um so ductiler, je länger und dünner es geschmolzen wird; ein Theil des Zinks verbrennt hierbei. v. GERSDORF (*Pogg.* 8, 108).

*Verhältniss der Beschickung:* a. 2 Th. Kupfer, 1 Nickel, 1 Zink; dient für Löffel und Gabeln. — b. 5 Th. Kupfer, 2 Nickel, 2 Zink; dem 1216thigen Silber in der Farbe ähnlich; für Messer- und Gabel-Hefte, Lichtscheeren u. s. w. — c. 3 Th. Kupfer, 1 Nickel, 1 Zink. Eignet

Gmelin, Chemie B. III.

sich am besten zum Walzen. Zusatz von 3 Th. Blei zu 100 Th. des Gemisches a oder von 2 Blei zu 100 Th. des Gemisches b liefert ein Gemisch für gegossene Gegenstände, wie Leuchter, Sporen, Glocken. Zusatz von 2,5 Th. Eisen oder Stahl zu 100 Th. des Gemisches macht es viel weisser, aber auch härter und spröder; das Eisen muss zuvor unter einer Kohlendecke vor dem Gebläse mit einem Theil des Kupfers zusammengeschmolzen werden, worauf man es mit dem Gemenge von Nickel, Zink und dem übrigen Kupfer zusammenschmelzt. v. GRASDORFF. — d. 8 Th. Kupfer, 3 Nickel, 5 Zink gibt sehr gutes Argentan. FAICK. (Ein Gemisch aus 10 Kupfer, 1 Nickel und 5 Zink ist noch blassgelb; und das aus 10 Kupfer, 1 Nickel und 7 Zink ist gelbweiss und weniger ductil, als d. FAICK.) — Größere Eisenmengen verbinden sich nicht mit dem Argentan, sondern bilden mit etwas Kupfer, Nickel und Kohlenstoff eine besondere Legirung, welche gleich Oeltropfen auf dem Argentan schwimmt. ERDMANN.

Das Gemisch hat nach dem Erstarren ein krystallisches Gefüge. Daher muss es jedesmal dunkelroth geglüht und wieder völlig abgekühlt werden, bevor man es wieder hämmert oder walzt; ist das krystallische Gefüge einmal zerstört, so lässt sich das Argentan wie Messing bearbeiten. v. GRASDORFF. — Das chinesische lässt sich auch in dunkler Glühhitze bearbeiten, zerfährt aber in stärkerer unter dem leisesten Hammerschlag. FYFE (*Edinb. Phil. J.* 7, 69). — Das Argentan ist härter als Silber, und sehr politurfähig. Seine Farbe nähert sich der des Silbers, ist jedoch grauer. Zum Weissieden dient ein Gemisch von 1 Th. Vitriolöl und 7 Wasser. v. GRASDORFF. — Es ist nicht oder, bei einigem Eisengehalt, wenig magnetisch. Es schmilzt in starker Rothglühhitze, wobei das Zink, falls die Luft hinzutritt, verbrennt. Es läuft an der Luft wenig, mit gelber Farbe, an. Unter Essig zieht es nur da Grünspan, wo zugleich die Luft einwirkt. FAICK. Es färbt sich unter Essig grünschwarz, unter Wein dunkelbraun, unter Kochsalzlösung rothbraun, unter Salmiaklösung oder Weinsäure schwarz, mit grünen Flecken, und unter Kleesäure schwarz. DARCEY (*J. Pharm.* 23, 228). Bleibt unter Wasser, welches  $\frac{1}{100}$  Kalihydrat hält, blank. A. VOGEL.

Analysen der im Handel vorkommenden Arten des Argentans:

	FYFE.	SMITH.	O. HENAY.	DARCEY.
	a	b	c	d
Zn	25,4	17,8	18,6	31,25
Sn				2
Fe	2,6		Spur	3
Co		3,4		
Ni	31,6	18,8	19,3	18,75
Cu	40,4	60,0	66,0	50,00
	100,0	100,0	98,9	100,00

a. Chinesisches Packfong, von 8,432 spec. Gew. — b. Englisches Argentan, etwas gelber, als das deutsche. — c. Pariser Maillechort; hält auch eine Spur Schwefelarsen, welche beim Auflösen in Salpetersäure zurückbleibt. — d und e. Von unbekannter Herkunft.

Amerikanisches Neusilber. 1 Th. Eisen, 1 Kobalt, 2 Silber, 2 Zinn, 4 Mangan, 24 Nickel, 36 Zink und 96 Kupfer. HAGENMACKER (*J. pr. Chem.* 4, 388).

Fernere Verbindungen des Kupfers.

Mit Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und Osmium.

SECHS UND DREISSIGSTES CAPITEL.

**Q U E C K S I L B E R .**

- ZABOADA. *J. Phys.* 60, 378.  
 FOURCROY. *J. des Mines* an 10, 388.  
 FOURCROY u. THÉNARD. Oxyde und Salze des Quecksilbers. *J. de l'école polyt.* 6, 312.  
 FR. HILDEBRANDT. Chemische und mineralogische Geschichte des Quecksilbers. Braunschw. 1793.  
 BRAAMCAMP u. SQUIRRA-OLIVA. *Ann. Chim.* 54, 117; auch *A. Uehl.* 5, 688.  
 PROUST. *J. Phys.* 81, 321.  
 DONOVAN. Oxyde und Salze des Quecksilbers. *Ann. Phil.* 14, 241 u. 321; auch *Schw.* 28, 259.  
 J. DAVY. Chlorquecksilber und seine Verbindungen. *Phil. Transact.* 1822, 257; auch *N. Tr.* 10, 1, 198; auch *Repert.* 16, 369.  
 POL. BOULLAY. Iodsalze des Quecksilbers. *Ann. Chim. Phys.* 34, 345.  
 V. BONSDOFF. Iod-, Brom- und Chlor-Salze des Quecksilbers. *Pogg.* 17, 265; 19, 336.  
 C. G. MITSCHERLICH. Salze und Ammoniakverbindungen des Quecksilbers. *Pogg.* 9, 387; 16, 41.  
 H. ROSE. Quecksilbersalze zu Hydrothion. *Pogg.* 18, 59. — Quecksilbersalze zu Phosphorwasserstoff. *Pogg.* 40, 75. — Quecksilberoxydsalze. *Pogg.* 51, 117.  
 KANE. Quecksilbersalze und Ammoniak- und Amid-Verbindungen. *Ann. Chim. Phys.* 72, 315.

**Mercur, Mercurius, Hydrargyrum, Argentum vivum.**

**Geschichte.** Seit den ältesten Zeiten bekannt; der Zinnober diente schon den Alten zur Farbe; der Sublimat war schon den Arabern bekannt und das Kalomel den Alchemisten.

**Vorkommen.** Häufig gediegen; noch häufiger als Schwefelquecksilber; welches theils für sich als Zinnober vorkommt, theils mit Idrialin gemengt als Quecksilberlebererz und Brandierz, und auch in einigen Fahl-erzen; sehr selten als Selenquecksilber, mit Schwefelquecksilber, Selen-zink oder Selenblei verbunden; als Iodquecksilber und Chlorquecksilber, so wie, mit Silber verbunden, im Amalgam. — Auch das Kochsalz soll Spuren von Quecksilber enthalten, sofern bei dessen Destillation mit Vitriolöl nach ROUELLE (*Journ. de Medec.* 48, 299), PROUST (*Scher. J.* 4, 190), WESTRUMB (*kl. phys. chem. Abhandl.* 4, 1, 423) und WÜRZER (*Schw.* 37, 83) zuweilen neben der Salzsäure Quecksilbersublimat übergeht; doch könnte das Quecksilber auch im Vitriolöl enthalten gewesen sein.

**Darstellung.** Durch Destillation der Quecksilbererze in Berührung mit Kalk, Hammerschlag oder Luft, welche den Schwefel durch Bildung von Schwefelcalcium, Schwefeleisen und schwefeliger Säure, und zum Theil auch das Chlor aufnehmen. — In der balerschen Rheinpfalz glüht man ein Gemenge von Erz und Kalk in langen gusseisernen Flaschen, welche sich fast hori-

zontal in Reihen neben und übereinander in einem gemeinschaftlichen Galeerenofen befinden, und welche mit Vorlagen versehen sind. — Zu Horzowitz in Böhmen befindet sich das Gemenge von Erz und Hammerschlag in eisernen Schalen, welche übereinander in der Mitte ihres Bodens an einer senkrechten eisernen Axe befestigt und mit einer eisernen, oben verschlossenen, unten in Wasser tauchenden Glocke überstülpt sind. Der obere Theil der Glocke ist vom Ofen umgeben, und theilt seine Glühhitze den Schalen mit; aus diesen verdampft das Quecksilber und sammelt sich unten in dem mit Wasser gefüllten Kasten. Eine sogenannte *Destillatio per descensum*. — Zu Idria in Illyrien wird das grob zerschlagene Quecksilbererz in einem thurmähnlichen Ofen auf ein durchbrochenes steinernes Gewölbe getragen, und nach Verschließung der Eintragöffnungen durch unter das Gewölbe angebrachtes Flammfeuer bis zum Gluhen erhitzt. Der Schwefel verbrennt durch die Luft, welcher man noch durch besondere Canäle Zutritt gestattet, und das Gemenge von Quecksilberdampf, schwefeliger Säure und Feuerrauch wird durch einen im obern Theil des Ofens befindlichen horizontalen Canal auf und nieder durch 7 Verdichtungskammern und endlich durch eine thurmartige Esse ins Freie geleitet. Auf diesem langen Wege verdichtet sich das Quecksilber in den Kammern, deren nach der einen Seite geneigter Boden ihm einen Ausfluss nach außen gestattet, wo es gesammelt und durch Zwillich gepresst wird. — Ähnlich ist das Verfahren zu Almaden in Spanien, nur dass die Dämpfe, statt durch Verdichtungskammern, durch Röhren geleitet werden, welche aus, an beiden Enden offenen, in einander passenden Cylindern, den *Aludeln*, zusammengefügt sind, und auf einer zuerst sich etwas senkenden, dann wieder erhebenden Fläche, der *Aludelbahn*, herab, dann wieder hinauf steigen und sich in den Schornstein öffnen. Nach beendigtem Brand werden die Aludel auseinander genommen, und das in ihnen verdichtete Quecksilber fließt auf der Aludelbahn zusammen. — Das Quecksilber kommt theils in ledernen Säcken in den Handel, theils in schmiedeisernen Flaschen, welche dann in den chemischen Laboratorien zur Kaliumbereitung benutzt zu werden pflegen.

*Reinigung von fremden Metallen.* 1. Man destillirt das Quecksilber für sich, oder besser, mit einer dicken Schicht Eisenfeile bedeckt, in gläsernen, irdenen oder eisernen Retorten. Hierbei führt der Quecksilberdampf leicht etwas von dem anderen Metall in Dampfgestalt oder durch Ueberspritzen beim Kochen über; letzteres wird durch die Bedeckung mit Eisenfeile gehindert. — 2. Man destillirt das Quecksilber mit  $\frac{1}{10}$  Zinnober, dessen Schwefel die übrigen Metalle zurückhält. DÖRRFURT. — 3. Man destillirt durch Sublimation dargestellten Zinnober (oder Sublimat) mit 1 Th. Kalk oder Eisenfeile. Liefert das reinste Quecksilber, weil bei der Bereitung des Zinnobers die fremdartigen Schwefelmetalle un-  
sublimirt zurückbleiben. — 4. Man destillirt rothes Quecksilberoxyd. Das so erhaltene Metall ist mit einer Haut von wieder erzeugtem Quecksilberoxyd überzogen, und erscheint schmutzig und schwer beweglich. Von diesem Fehler wird es durch Schütteln mit verdünnter Salpetersäure, oder warmer verdünnter Schwefelsäure befreit. MOHRE (Ann. Pharm. 25, 222). — 5. Man kocht Sublimatlösung in einem blanken eisernen Kessel. VOIGTEL. — 6. Man kocht das unreine Quecksilber einige Stunden mit  $\frac{1}{10}$  in Wasser gelöstem, salpetersauren Quecksilberoxydul; oder mit wenig sehr verdünnter Salpetersäure. Das früher vorgeschlagene Kochen mit Sublimatlösung ist nach WITTSTEIN (Repert. 65, 369) unpassend, weil hierdurch Kalomel erzeugt wird. — Oder man schüttelt das Quecksilber einige Tage mit Schwefelsäure, die um so stärker sein

muss, je unreiner das Quecksilber, bis die Säure nichts Fremdes mehr aufnimmt und sich nicht mehr trübt. BRANCHI (*Repert.* 6, 77). — Reines Quecksilber darf, in Salpetersäure gelöst, abgedampft und gegläht, oder, mit Schwefel zusammengeschmolzen, und im Glaskolben sublimirt, keinen Rückstand lassen. Es muss beim Fließen auf einer schwach geneigten Fläche abgerundet bleiben, darf keinen Schweiß ziehen, und darf beim Schütteln in einer Flasche mit trockner Luft kein schwarzes Pulver geben.

**Eigenschaften.** Gefriert nach HUTCHINS bei  $-39,41^{\circ}$ , unter beträchtlicher Zusammenziehung, zu einer, in regelmäßigen Oktaedern und Nadeln krystallisirten, ductilen, mit dem Messer zu schneidenden, zinnweißen Masse von körnigem Bruche. — Stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr cohärirende, doch sehr dünne, an Glas wenig adhärende Flüssigkeit dar, von 13,5592 KARSTEN, 13,5886 bei  $4^{\circ}$  und 13,535 bei  $26^{\circ}$  KUPFFER, 13,568 CAVENDISH und BRISSON, 13,575 FAHRENHEIT, 13,613 bei  $10^{\circ}$  BIDDLE spec. Gewicht. Das Quecksilber bleibt unverändert bei noch so langem Schütteln mit Sauerstoffgas, Luft, Wasserstoffgas, Stickgas, Stickoxydulgas, Stickoxydgas, kohlen-saurem Gas oder Weingeist, und nur fremdartige, dem Quecksilber beigemischte Metalle oxydiren sich hierdurch in Sauerstoffgas oder Luft, ein graues, pulvriges Gemenge von fremdartigem Metalloxyd und fein vertheiltem metallischen Quecksilber erzeugend. Dagegen lässt es sich durch Schütteln mit Wasser, Aether oder Terpenthinöl, durch Reiben mit Schwefel, Schwefelantimon, Zucker, Fett u. s. w., auch im luftleeren Raume, in ein graues Pulver, *Aethiops per se*, verwandeln, welches aus kleinen, durch die Zwischenlagerung der fremden Materie getrennten, Kügelchen besteht, die sich bei Entfernung der fremden Materie wieder zu laufendem Quecksilber vereinigen. **Extinction, Tödtlen des Quecksilbers.** BRUGNATELLI, PROUST (*A. Gehl.* 6, 394), A. VOGEL (*Ann. Chim.* 58, 171; 74, 220; ferner *Schw.* 4, 393), ROUX (*J. Pharm.* 11, 215). In gut bereiteter grauer Quecksilbersalbe bildet das Quecksilber fast gleich große Kügelchen, von  $\frac{1}{500}$  bis  $\frac{1}{1000}$  Linie Durchmesser, mit bloßem Auge nicht zu erkennen. EHRENBERG (*Pogg.* 24, 40). — Früher glaubte man, die Extinction des Quecksilbers beruhe auf einer Oxydation. — Das Quecksilber siedet nach CRICHTON bei  $346^{\circ}$ , nach DALTON bei  $349^{\circ}$ , nach HEINRICH bei  $356^{\circ}$ , nach DULONG u. PETIT bei  $360^{\circ}$ , und verwandelt sich dabei in farblosen Dampf. Spec. Gew. des Quecksilberdampfes (1, 249). Der Dampf erhebt sich jedoch vom Quecksilber auch schon zwischen  $+15,5$  und  $27^{\circ}$  (aber nicht mehr bei  $-6,7^{\circ}$ ), sowohl im luftleeren, als im lusterfüllten Raume, sofern sich Goldblättchen, über Quecksilber in einer Flasche 2 Monate lang aufbewahrt, versilbern. FARADAY (*Schw.* 32, 482 und *Pogg.* 9, 7). Hierher scheint auch folgende Beobachtung zu gehören: In einem Schiffe an der spanischen Küste floss das Quecksilber aus den verfaulten Säcken aus, und drang in den untern, mit faulendem Wasser gefüllten Schiffsraum. Es entwickelte sich eine elastische Flüssigkeit, welche alle Metalle mit einer Quecksilberlage überzog, und bei der ganzen Schiffsmannschaft heftigen Speichelfluss zuwege brachte. BURNETT (*Phil. Transact.* 1823, 409; Ausz. *Gilb.* 40, 347).



*Verbindungen des Quecksilbers.*

Sie werden sämmtlich in der Hitze entweder verflüchtigt oder zersetzt. Sie liefern sämmtlich beim Destilliren mit kohlen-saurem Natron metallisches Quecksilber. Das Gemenge muss etwas angefeuchtet sein, wenn sich nicht ein Theil des Chlor- oder Brom-Quecksilbers unzersetzt verflüchtigen soll. H. ROSE.

Atomgewicht des Quecksilbers: 101,3658 BERZELIUS, 100,04 = 100 RADMANN u. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 31, 392).

Das Quecksilber ist nach WIGGERS (*Pogg.* 41, 440) ein wenig in kochendem Wasser löslich. Kocht man 20 Unzen Wasser über 8 Unzen Quecksilber auf 10 Unzen ein, so zeigt die decanthirte Flüssigkeit zwar keine Reaction mit Hydrothion und salzsaurem Zinnoxidul, aber beim Abdampfen derselben mit 10 Tropfen Salpetersäure bräunt sich der Rückstand schwach mit Hydrothion, — Auch ANTHON (*J. pr. Chem.* 15, 125) fand, dass das mit Quecksilber 15 Stunden lang gekochte Wasser nach dem Decanthiren Goldblättchen versilberte, und beim Abdampfen mit Salpetersäure sowohl mit Hydrothion als mit salzsaurem Zinnoxidul Reactionen gab. — PATON und FAVROT (*J. Chim. med.* 14, 306) wiederholten das Verfahren von WIGGERS mit destillirtem, und mit Flusswasser, ohne in dem mit Salpetersäure abgedampften Decoct Quecksilber entdecken zu können, so wie auch GIRARDIN (*J. Chim. med.* 9, 283), der jedoch nicht mit Salpetersäure abdampfte, in dem mit Quecksilber gekochten Wasser kein Quecksilber fand. — Wenn man Wasser mit Quecksilber auf die Hälfte einkocht und decanthirt, und nach mehr-tägigem Stehen nochmals decanthirt und auf ein Filter von dichtem Papier bringt, so bleiben auf diesem kleine Mengen von Quecksilber, Gold anquicken; im Filtrat, mit Salpetersäure zur Trockne abgedampft, vermochte ich kein Quecksilber aufzufinden. Vielleicht war die Menge zu gering; jedenfalls reicht hiernach das von WIGGERS angewandte Decanthiren nicht hin, um das Wasser vom mechanisch beigemengten Quecksilber zu befreien; es sind Versuche mit gröfseren Mengen des filtrirten Quecksilberdecoctes anzustellen. Gm.

*Quecksilber und Sauerstoff.**A. Quecksilberoxydul. Hg<sup>1</sup>O.*

*Schwarzes Quecksilberoxyd, Protoxyde de Mercure.* — Bildet sich, in Verbindung mit Säuren, bei Einwirkung der nicht zu sehr erhitzten Salpeter- oder Schwefel-Säure auf überschüssiges Quecksilber; auch beim Erhitzen von aufgelösten Quecksilberoxydsalzen mit Quecksilber.

*Darstellung.* Ein Quecksilberoxydulsalz oder Halbchlorquecksilber wird durch ein wässriges fixes Alkali im Ueberschuss zersetzt; das abgeschiedene Oxydul wird bei abgehaltenem Lichte ausgewaschen und getrocknet. — DONOVAN übergießt in Wasser vertheiltes gepulvertes Halbchlorquecksilber sogleich mit überschüssigem Kali, wäscht und trocknet. Das so erhaltene Oxydul gibt beim Reiben nur wenige Quecksilberkugeln. Wendet man anfangs zu wenig Kali an, so bildet sich nach DONOVAN basisch-salzaures Quecksilberoxydul, welches dem abgeschiedenen Oxydul Sauerstoff entzieht, um sich in basisch-salzaures Quecksilberoxyd zu verwandeln, worauf man bei weiterem Kalizusatz ein Gemenge von Oxydul, Oxyd und Metall erhält. — DUVLOS (*N. Br. Arch.* 23, 310) mischt 1 Th. Kalilauge mit 12 Th. absolutem Weingeist, versetzt  $\frac{1}{12}$  des von dem Niedergefallenen decanthirten Gemisches unter fortwährendem Umrühren so lange mit der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls,

bis die Flüssigkeit schwach Lackmus röthet; fügt dann das letzte  $\frac{1}{10}$  hinzu, subsidirt, decanthirt, wäscht mit Wasser, und trocknet in gelinder Wärme bei abgehaltenem Lichte. Das erhaltene Oxydul ist schwarz ins Gelbbraune, tritt an verdünnte Salzsäure nichts ab, und löst sich völlig in concentrirtem Essig. — Nach GUIBOUT (*Ann. Chim. Phys.* 1, 428) lässt sich kein reines Oxydul darstellen, sofern es beim Auswaschen, auch im Dunkeln, zum Theil zu Quecksilberoxyd und metallischem Quecksilber werde. Beim Zusammenreiben von Quecksilber und Quecksilberoxyd erhielt er bloß ein Gemenge.

**Eigenschaften.** Braunschwarzes Pulver, geschmack- und geruchlos. Spec. Gew. des aus Kalomel durch Kali erhaltenen 8,9503 KARSTEN, 10,69 HERAPATH.

			SEF- STRÖM.	FOUR- CROY u. THÉN.	DONO- VAN.	GUI- BOURT.	ZABO- ADA.	BRAAMC. u. SIQ.	CHE- OL. NEVIX
2 Hg	200	96,15	96,2	96,16	96,04	95,69	95	92,5	89,8
0	8	3,85	3,8	3,84	3,96	4,31	5	7,5	10,7

Hg<sup>2</sup>O 208 100,00 100,0 100,00 100,00 100,00 100 100,0 100,0

(Hg<sup>2</sup>O = 2 . 1265,923 + 100 = 2031,646. BERZELIUS.)

**Zersetzungen.** Durch das Licht, schon das Tageslicht, oder durch gelindere Erhitzung (nach DONOVAN, nicht nach A. VOGEL, *Ann. Chim.* 84, 221, schon bei 100°), in Quecksilber und in Oxyd. Durch Glühhitze in Quecksilber und Sauerstoffgas. Durch wässrige phosphorige Säure in Quecksilber und Phosphorsäure. BRAAMCAMP u. SIQUEIRA OLIVA. Durch Kalium und Natrium ungefähr beim Schmelzpunkte dieser Metalle, unter lebhafter Feuerentwicklung und schwacher Detonation, in Quecksilber und in Alkali. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Verpufft, mit Phosphor geschlagen. — Wird langsam durch Phosphorwasserstoffgas zersetzt. GRAHAM. — Gibt, mit wässrigem Iodkalium gekocht, Quecksilber und Einfachiodquecksilberkalium, und wenn das Oxydul überschüssig ist, zugleich Halbidquecksilber. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 14, 189). — Zerfällt auf dieselbe Weise in concentrirter Salmiaklösung unter Ammoniakentwicklung in Quecksilber und in salzsaures Quecksilberoxyd. PAGENSTECHER (*Repert.* 27, 27), L. THOMPSON (*Phil. Mag. J.* 10, 179). — Auch kohlsaures Ammoniak zersetzt das Oxydul in sich lösendes Oxyd und zurückbleibendes Metall. WITTSTEIN.

**Verbindungen.** Mit Säuren zu *Quecksilberoxydulsalzen*. — Man erhält sie theils durch Auflösen überschüssigen Quecksilbers in einigen oxydirenden Säuren, wie Salpeter- oder Schwefel-Säure; theils durch Auflösen des Oxyduls in Säuren; theils durch doppelte Affinität. — Die basischen sind meistens gelb, die normalen sind weiß; die meisten lösen sich in Wasser, röthen Lackmus und schmecken metallisch; sie wirken nicht sehr heftig auf den menschlichen Körper. Einige normale Salze werden schon durch Wasser in sich auflösendes saures und in unauflöst bleibendes basisches Salz zersetzt.

Die Quecksilberoxydulsalze werden durch folgende Stoffe metallisch gefällt: Durch Kohle. Unter salpetersaurem Queck-

silberoxydul bedeckt sich Kohle in 2 Tagen mit Quecksilberkugeln. **BOECK.** — Durch Phosphor. Phosphor überzieht sich unter salpetersaurem Quecksilberoxydul bald mit Quecksilber. **BOECK, FISCHER.** — Durch phosphorige und unterphosphorige Säure. Aus den Quecksilberoxydulsalzen fallen diese Säuren fein vertheiltes Quecksilber. **BRAAMCAMP u. SIQUEIRA OLIVA.** Eine mit der Auflösung auf Papier gemachte Schrift, in einer Flasche aufbewahrt, welche Phosphor hält, wird metallisch. **GROTHUSS.** — Durch schweflige Säure. Schweflige Säure fällt aus salpetersaurem Quecksilberoxydul sogleich metallisches Quecksilber als schwarzgraues Pulver; aber auch bei überschüssiger schwefliger Säure bleibt selbst nach mehreren Tagen Quecksilber gelöst, welches beim Kochen sogleich niederfällt. **A. VOGEL.** — Durch Zink, Kadmium, Eisen, Zinn, Blei, Wismuth, Kupfer, Antimon und Arsen. — Zink, Kadmium, Blei, Kupfer und Wismuth fällen aus salpetersaurem Quecksilberoxydul in 24 Stunden alles Quecksilber; bei den andern Metallen zeigt sich noch Quecksilber in der Lösung. Eisen ist ohne alle Wirkung [weil es passiv wird]. Bisweilen entsteht zugleich ein weißer oder gelber Niederschlag; dieser ist bei Zink, Kadmium und Kupfer basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul, bei Wismuth einfach-salpetersaures Wismuthoxyd, bei Blei basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul und Bleioxyd zugleich; das Zinn überzieht sich mit einem braunen Pulver, und das Antimon mit einem gelbbraunen, welches immer dunkler wird, und nach einigen Tagen in Quecksilberkugeln übergeht. **FISCHER (Pogg. 9, 255).** Auch Messing, Silberzinn, Silberblei und Silberkupfer reduciren das Quecksilber; das Silberkupfer, wenn es auf 1 Th. Kupfer höchstens 3 Th. Silber hält. **FISCHER (Pogg. 12, 504).** — Auch Eisen und Arsen fällen bei gewöhnlicher Temperatur die Quecksilberoxydulsalze. **ORFILA (J. Chim. med. 6, 321).** Sehr concentrirtes salpetersaures Quecksilberoxydul wird durch Eisen, welches darin passiv wird, nicht gefällt, verdünnteres, so wie essigsames Quecksilberoxydul leicht. **Gm.** — Kupfer überzieht sich in der Quecksilberlösung mit einer matten grauen Haut, die beim Reiben zwischen Papier silberweis wird. — Durch salzsaures Zinnoxidul. Dieses fällt zuerst Halbschwarzquecksilber, welches hierauf in metallisches Quecksilber übergeht. Man versetze das Quecksilbersalz mit concentrirter Salzsäure, löse krystallisirtes salzsaures Zinnoxidul im Ueberschuss darin auf, und erhitze. **SOUBEIRAN.** — Durch Eisenvitriol. **KEIR (Schw. 58, 166), ORFILA.** Aus salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt Eisenvitriol zuerst ein weißes Pulver von schwefelsaurem Quecksilberoxydul, welches bald grau wird, und aus Quecksilberkugeln besteht. **Gm.** — Durch einige organische Verbindungen. Zucker fällt beim Kochen aus essigsamem Quecksilberoxydul metallisches Quecksilber nebst wenig Oxydul. **A. VOGEL,** Terpenthinöl reducirt das Quecksilber aus den Oxydulsalzen. **ORFILA.** — Blausäure fällt aus den Quecksilberoxydulsalzen die Hälfte des Quecksilbers unter Bildung von Cyanquecksilber.  $\text{Hg}_2\text{O} + \text{HCy} = \text{Hg} + \text{HgCy} + \text{HO}.$

Hydrothion und Hydrothionalkalien geben mit den Quecksilberoxydulsalzen einen schwarzen Niederschlag von Halbschwefelquecksilber. Auch bei einer ungenügenden Menge des Fällungsmittels ist der Niederschlag schwarz. Derselbe löst sich nicht in einem Ueberschuss von Ammoniak oder von Hydrothion-Ammoniak. **H. ROSK (analyt. Chemie).** Auch in der Wärme erfolgt nicht die geringste Auflösung; hält aber das Hydrothion-Ammoniak überschüssigen Schwefel, so geht der schwarze Niederschlag in Zinnober über. **Gm.** Er löst sich in einem Ueberschuss des Hydrothionalkali's unter Ausscheidung metallischen Quecksilbers [?]. **MIALHE (N. Ann. Chim. Phys. 6, 170).** Er löst sich in Kalilauge unter Abscheidung von Quecksilber, und aus dem

Filtrat fällen Säuren Einfachschwefelquecksilber. H. ROSK. Absoluter Weingeist, mit 6 Maass Hydrothiongas verbunden, wirkt nicht auf die trocknen Quecksilbersalze. PARNELL. — Freie Niederschwefelsäure fällt die Quecksilberoxydulsalze schwarz. LANGLOIS. — Unterschweifigsäure Alkalien fällen Schwefelquecksilber, und die Flüssigkeit hält Schwefelsäure. H. ROSE (*Pogg.* 33, 241). — Hydriod und Iodkalium fällt grünes Halbiiodquecksilber.  $\text{Hg}^{20}, \text{NO}^5 + \text{KJ} = \text{Hg}^{12}\text{J} + \text{KO}, \text{NO}^5$ . Der Niederschlag löst sich in überschüssigem Iodkaltum. — Hydrobrom und Bromkalium fällen die Quecksilberoxydulsalze weifs. — Salzsäure und gelöste Chlormetalle schlagen aus ihnen weisses Halbchlorquecksilber nieder. Bei grösserer Concentration der Flüssigkeit ist der Niederschlag käsig, bei grösserer Verdünnung feinpulvrig, bei sehr grosser bewirkt er Opalisieren der Flüssigkeit. Dieses zeigt sich noch bis zu 80000facher Verdünnung. PFAFF. Der Niederschlag löst sich kaum merklich im Ueberschuss des Fällungsmittels; er schwärzt sich mit Kali oder Ammoniak.

Aetzende Alkalien schlagen aus den Salzen schwarzes Quecksilberoxydul nieder. Bei Anwendung von Ammoniak pflegt der Niederschlag etwas von dem neugebildeten Salze zu enthalten. — Einfach-kohlensaures Kali fällt gelbes, und zweifach-kohlensaures Kali fällt weisses kohlensaures Quecksilberoxydul, in überschüssigem kohlensauren Alkali etwas löslich, und sich beim Kochen unter Entwicklung der Kohlensäure schwärzend. — Sehr kleine Mengen von kohlensaurem Ammoniak geben einen grauen, grössere einen schwarzen Niederschlag. — Kohlensaurer Baryt, Strontian und Kalk, so wie kohlensaure Bittererde, fällen die Quecksilberoxydulsalze schon in der Kälte. DEMARÇAY. — Phosphorsaures Natron fällt weisses phosphorsaures Oxydul. Bis zu 10000facher Verdünnung. PFAFF. — Chromsaure Alkalien fällen lebhaft ziegelrothes chromsaures Quecksilberoxydul.

Kleesäure gibt einen weissen Niederschlag von kleesaurem Quecksilberoxydul. Eben so kleesaure Alkalien, bis zu 10000facher Verdünnung. PFAFF. — Einfachcyaneisenkalium erzeugt einen dicken weissen, und Anderthalbcyaneisenkalium einen rothbraunen, bei längerem Stehen weifswerdenden Niederschlag. — Galläpfeltinctur fällt die Quecksilberoxydulsalze braungelb. — Die meisten nicht in Wasser löslichen Quecksilberoxydulsalze lösen sich in Salpetersäure.

## B. Quecksilberoxyd. $\text{HgO}$ .

*Roths Quecksilberoxyd, Deutoxyde de Mercure.*

**Bildung.** 1. Quecksilber, längere Zeit an der Luft bis zu seinem Siedpuncte erhitzt, wird ohne alle Feuerentwicklung zu Oxyd. — Leitet man die 2 Pole von HARE's Deflagrator in 2 Gefässe voll Quecksilber, und lässt aus dem oberen Gefässe ins untere das Quecksilber durch eine enge Oeffnung in einem feinen Strom laufen, so erfolgt nach HARE feurige Verbrennung. Auch das blaue Licht, welches sich zeigt, so oft man die Kette eines stärkeren galvanischen Apparates durch Eintauchen des Verbindungsdrathes in Quecksilber schliesst, ist von der Verbrennung

des Quecksilbers abzuleiten. — 2. Beim Erhitzen des Metalls mit überschüssiger Salpeter- oder Schwefel-Säure.

**Darstellung.** 1. Durch monatlanges Erhitzen des Quecksilbers in einem mit Luft gefüllten, mit einer langen, lose verschlossenen Röhre versehenen Glaskolben bis zum Kochen. *Mercurius praecipitatus per se.* — 2. Durch Zersetzung des salpetersauren Oxyds oder Oxyduls, welche man, um Salpetersäure zu sparen, zuvor noch mit gleichviel Quecksilber, unter Befeuchten mit etwas Wasser, bis zur Exstinction zusammenreiben kann, mittelst höherer, langsam steigender Temperatur in einem Tiegel, oder besser, in einem mit Sand umgebenen Glasgefäße, bis sich keine salpetrige Säure mehr entwickelt.

*Mercurius praecipitatus ruber.* Zu starke Hitze ist zu vermeiden. — Im Kleinen erhält man so das Oxyd als ein mattes Pulver, im Handel kommt es in glänzenden Krystallkörnern vor. Nach GAY-LUSSAC liefern die kleinen Krystalle des salpetersauren Quecksilberoxyduls im angestrichelten Zustande die letztere, im gepulverten die erstere Form. Ohne Zweifel gestattet die bei der Bereitung im Großen viel langsamer steigende Erhitzung eine vollständigere Krystallisation des Oxyds. Außerdem hält käufliches Quecksilberoxyd nach WINCKLER (*Repert.* 31, 476) 2 Proc. Salpeter, welcher vielleicht auch einen Einfluss ausübt; doch scheint er nicht wesentlich zu sein, da auch das nach (1) bereitete Oxyd in Krystallschuppen erscheint. — 3. Man fällt ein gelöstes Quecksilberoxydsalz durch überschüssiges Kali und wäscht aus.

**Unreinigkeiten:** 1. *Basisch-salpetersaures Oxyd*, wenn nicht hinreichend erhitzt wurde. Entwickelt, in einer Retorte gelinde gegläht, salpetrige Dämpfe. Lässt sich auf diese Weise reinigen, oder durch Kochen mit verdünnter Kalilauge, und Auswaschen mit Wasser. — 2. *Salpeter.* Lässt sich völlig durch kochendes Wasser ausziehen. WINCKLER. — 3. *Mennige.* Bleibt bei stärkerem Glühen des Quecksilberoxyds in einer Glasröhre als geschmolzenes Bleioxyd, und beim Auflösen in Salpetersäure als Bleihyperoxyd. — 4. *Ziegelmehl.* Bleibt beim Glühen oder Auflösen des Oxyds in Salpetersäure. — 5. *Zinnober.* Bleibt beim Auflösen des Oxyds in Salzsäure.

**Eigenschaften.** Spec. Gew. 11,000 POL. BOULLAY, 11,074 HERAPATH, 11,1909 KARSTEN, 11,29 bei 4°, im luftleeren Raume, ROYER u. DUMAS. — Krystallisirt in stumpfen Rhomboedern. So fand es sich wenigstens in einem Glase, welches *Aqua phagadaenica* (ein Gemisch von Kalkwasser und Einfachchlorquecksilber) enthielt. SALADIN (*J. Chim. med.* 7, 530). Gewöhnlich krystallisch-körnig, und schuppig, glänzend und lebhaft ziegelroth; wird beim Pulvern immer heller pomeranzengelb; im Kleinen bereitet: matte, bräunlich ziegelrothe, lockere erdige Masse oder Pulver; durch Fällung aus einem Quecksilberoxydsalze durch Alkali erhalten: hell pomeranzengelbes Pulver. — Wird bei jedesmaligem Erhitzen zinnoberroth, dann violett-schwarz. Schmeckt widrig metallisch; heftiges scharfes Gift.

PELOUSE (*Compt. rend.* 16, 50) nimmt an, das gewöhnliche krystallisch-körnige Quecksilberoxyd unterscheide sich dadurch von dem nach (8) durch Kali gefällten, dass ersteres krystallisches, letzteres amorphes Oxyd sei. Hieraus erklärt derselbe ihr verschiedenes chemisches Verhalten. Glüht man gleiche Mengen beider Oxyde unter derselben Muffel, so verflüchtigt sich das amorphe in einem Zeitraum, in welchem die Zersetzung des krystallischen kaum angefangen hat. Trocknes

Chlorgas wirkt bei gewöhnlicher Temperatur höchst langsam auf das krystallische Oxyd (wobei unterchlorige Säure gebildet wird), und nur etwas schneller, wenn es gepulvert ist; aber auf das gefällte Oxyd (3) wirkt es so heftig, dass dieses ins Glühen kommt; auch wenn man das Oxyd (8) zuvor bis auf 300 bis 400° erhitzt hatte, wirkt es auf trocknes Chlor schon in einigen Minuten. PELOUZE. — Gegen diese Ansicht sprechen folgende Versuche von GAY-LUSSAC (*Compt. rend.* 16, 309). Wenn man gleiche Mengen durch Kochen des Quecksilbers an der Luft erzeugtes Oxyd (1) und durch Fällung mit Kali erhaltenes (3) in 2 unten zugeschmolzenen Glasröhren in demselben schmelzenden Metallgemisch allmählig erhitzt, dann wieder abkühlt, dann wieder erhitzt u. s. w., so fangen beide bei demselben Grade der Erhitzung an, Sauerstoff zu entwickeln, und hören beide bei demselben Grade der Erkältung auf; allerdings entwickelt (3) in derselben Zeit etwas mehr Sauerstoff, ist aber (1) zuvor gepulvert, so ist der Unterschied gering. — Trocknes Chlorgas erzeugt allerdings mit (1) viel weniger unterchlorige Säure, als mit (3), dieses ist aber aus der weit geringeren Oberfläche, die es darbietet, und welche bald mit Chlorquecksilber überzogen wird, abzuleiten; wegen der langsamen Wirkung kann keine Erhitzung eintreten, welche bei (3) die Zersetzung beschleunigt. Unter Wasser verhalten sich beide Oxyde nach PELOUZE selbst gegen Chlor gleich, weil sich hier das gebildete Chlorquecksilber löst. Hiernach ist das Oxyd (3) nicht amorphes, sondern fein vertheiltes krystallisches. GAY-LUSSAC.

	ERDMANN U.					ZABOADA, BRAAMC. CHE.				
	SEF-STRÖM.	MAR-CHAND.	FOURCR. U. THÉN.	DONOVAN.	P. ROUST.	V. u. SIQ.	NE-ROSE.	OL.	VIX.	
Hg	100	92,59	92,68	92,596	92,4	92,75	92	91	90	85
O	8	7,41	7,32	7,404	7,6	7,25	8	9	10	15
HgO	108	100,00	100,00	100,000	100,0	100,00	100	100	100	100

**Zersetzungen.** Das Quecksilberoxyd schwärzt sich allmählig im Sonnenlicht. Nach GUIBOUT, weil es oberflächlich in Sauerstoffgas und Metall, nach DONOVAN, weil es in Sauerstoffgas und Oxydul zerfällt. — In der Glühhitze verflüchtigt es sich völlig, in Sauerstoffgas und Quecksilberdampf zersetzt. Ein Theil des Quecksilberdampfes nimmt wieder Sauerstoff auf, und das wieder erzeugte Oxyd bedeckt das übergelassene Quecksilber und macht es zäher im Fluss. — Mit Phosphor verpufft das Oxyd unter dem Hammer. Mit Phosphor und Wasser gekocht, liefert es Phosphorquecksilber und wässrige Phosphorsäure, PELLETIER; bei gewöhnlicher Temperatur liefert es laufendes Quecksilber und Phosphoroxyd, ohne dass ins Wasser Phosphorsäure oder phosphorige übertreten. BRAAMCAMP U. SIQUEIRA. Es entsteht auch ein phosphorsaures Salz. GM. Wässrige phosphorige Säure bildet Quecksilber und wässrige Phosphorsäure. BRAAMCAMP U. SIQUEIRA. — Quecksilberoxyd, mit Schwefel gemengt und in einer Retorte erhitzt, bewirkt eine fürchterliche Explosion, PROUST (*Gib.* 25, 175). — Concentrirte schweflige Säure verwandelt beim Kochen das Oxyd unter Schwefelsäurebildung sogleich in laufendes Quecksilber. Bei gewöhnlicher Temperatur bilden kleinere Mengen der Säure unter einer Temperaturerhöhung von 7,5° ein weißes Pulver von schwefelsaurem Quecksilberoxydul, von welchem ein Theil in die Flüssigkeit übergeht; dieses wird durch überschüssige schweflige Säure grau, und sehr langsam völlig zu Quecksilber re-

ducirt. Bevor dieses vollständig erfolgt ist, hält die Flüssigkeit noch Quecksilber, trübt sich zwar nicht mit Kochsalz, wird aber durch Hydrothionammoniak schwarz gefällt, und setzt bei längerem Stehen oder sogleich beim Erhitzen metallisches Quecksilber als graues Pulver ab, und zwar, wenn es nicht an schwefliger Säure fehlt, alles. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 29, 278). — Kalium und Natrium, bis zum Schmelzen erhitzt, zersetzen das Quecksilberoxyd unter heftiger Feuerentwicklung und schwacher Verpuffung in Quecksilber und Alkali. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Zinkfeile, Zinnfeile, oder Antimonpulver, mit dem Oxyd erhitzt, bewirken ebenfalls feurige Zersetzung. — Mit salzsaurer Zinnoxidullösung übergossen, verwandelt sich das Oxyd unter einer 60° betragenden Temperaturerhöhung in Metall, und in salzsaures Zinnoxid, von welchem ein Theil als basisches Salz niedersinkt. A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 23, 80). — Eisenoxydulhydrat verwandelt das Quecksilberoxyd in Oxydul; ähnlich wirken Eisenoxydulsalze. DUFLOS (*Schw.* 65, 115). — Auch erhitzte Zuckerlösung verwandelt das Oxyd in Oxydul. A. VOGEL. — Chlorgas zersetzt das Oxyd in der Glühhitze in Sauerstoffgas und Einfachchlorquecksilber, bei niedrigerer Temperatur in unterchlorige Säure und Einfachchlorquecksilber. Letzteres kann sich mit dem überschüssigen Oxyd zu Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber verbinden. Leitet man trocknes Chlorgas über gefälltes Oxyd (8), so steigt die Wärmeentwicklung bis zum Glühen, und man erhält Sauerstoffgas, PELOUZE; wird aber das Oxyd mit Kältemischung umgeben, PELOUZE, oder ist es mit viel Sand oder schwefelsaurem Kali gemengt, welche zu starke Temperaturerhöhung hindern, GAY-LUSSAC, so erhält man unterchlorige Säure. Diese entsteht auch bei Anwendung von Oxyd (8), welches zuvor auf 300 bis 400° erhitzt wurde, oder von Oxyd (1 oder 2), weil hier die Wirkung langsamer erfolgt. Eben so entsteht unterchlorige Säure, wenn man das Chlorgas durch das in Wasser vertheilte Oxyd leitet. BALARD. In der Siedhitze bildet sich hierbei nach BRAAMCAMP u. SIQUEIRA eine Lösung von Einfachchlorquecksilber und von chloresaurem Oxyd.

**Verbindungen.** a. Mit Wasser. — *Wässriges Quecksilberoxyd.* — Das Quecksilberoxyd löst sich in geringer Menge in Wasser, THOMSON; die Lösung schmeckt stark metallisch, grünt Veilchensaft, überzieht sich an der Luft mit glänzenden Häutchen metallischen Quecksilbers, wird durch Hydrothion gebräunt, GUIBOUT, und wird durch wenig verdünntes Ammoniak, welches mit dem Quecksilberoxyd eine minder lösliche Verbindung erzeugt, milchig getrübt, GUIBOUT, DONOVAN. — Diese zum Theil bestrittene Löslichkeit des Quecksilberoxyds in Wasser wird durch folgende Beobachtungen bestätigt: Das durch Salpetersäure erhaltene Oxyd (2) und das gefällte Oxyd (3) löst sich wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser. ANTHON (*Repert.* 59, 305). Wendet man durch Salpetersäure erzeugtes Oxyd (2) an, und befreit es entweder durch eine Hitze, bei welcher viel Oxyd in Quecksilber und Sauerstoffgas zerfällt, oder durch Auskochen mit Kali von aller Salpetersäure, so nimmt das Wasser auch bei 20maligem Auskochen immer wieder Oxyd auf. MARCHAND (*Pogg.* 42, 459). — Aber auch das nach (1) bereitete Oxyd, welches also nicht etwa dem Gehalt an einer Säure seine Löslichkeit verdanken kann, liefert mit Wasser von 10° eine Flüssigkeit, welche zwar Veilchensaft grünt, aber nicht durch Hydrothion-

ammoniak gebräunt wird; die mit kochendem Wasser erhaltene Lösung bläut geröthete Lackmustinctur und bräunt sich mit Hydrothionammoniak. BOUDET (*J. Pharm.* 24, 253; auch *J. pr. Chem.* 14, 248). Dasselbe fanden GOSSMANN (*Repert.* 61, 312) (noch vor BOUDET) und MARCHAND (*J. pr. Chem.* 16, 372).

b. Mit Säuren zu *Quecksilberoxydsalzen*. — Man erhält sie durch Auflösen des Oxyds in Säuren, durch doppelte Affinität und durch Auflösen des Quecksilbers in erhitzter überschüssiger Schwefel- oder Salpeter-Säure. Auch beim Kochen des Oxyds mit verschiedenen Ammoniaksalzen entsteht unter Ammoniakentwicklung ein Quecksilberoxydsalz. So mit schwefelsaurem, salzsaurem, salpetersaurem oder bernsteinsaurem Ammoniak. PAGENSTECHER (*Repert.* 27, 27), BRITT und L. THOMPSON (*Phil. Mag. J.* 10, 97 u. 179), WITTEIN (*Repert.* 57, 42). Sogar der salzsauren Bittererde, BERZELIUS, und, wie es scheint, auch dem salzsauren Kalk, wenn sie in concentrirten Lösungen mit Quecksilberoxyd gekocht werden, entzieht dieses einen Theil der Säure. — Die Quecksilberoxydsalze sind, wenn die Säure nicht gefärbt ist, in normalen Zustande meistens farblos, im basischen gelb. Sie sind heftige scharfe Gifte, und schmecken unangenehm metallisch. Die normalen Salze röthen Lackmus. Einige von ihnen werden schon durch Wasser in sich lösendes saures, und in ungelöst bleibendes gelbes, basisches Salz zersetzt. Ihre wässrigen Auflösungen werden größtentheils durch dieselben Stoffe metallisch gefällt, wie die der Quecksilberoxydsalze (III, 472), nur dass vor der Reduction des Quecksilbers die Oxydsalze oft erst in Oxydsalze übergeführt werden. Kleinere Mengen von phosphoriger Säure verwandeln die Oxydsalze in Oxydsalze, größere fällen alles Quecksilber metallisch. BRAAMCAMP u. SQUEIRA. — Schweflige Säure fällt aus salpetersaurem Quecksilberoxyd zuerst weißes schwefelsaures Quecksilberoxydul, welches durch mehr schweflige Säure in 24 Stunden völlig in Quecksilber verwandelt wird; doch bleibt selbst bei überschüssiger schwefliger Säure etwas Quecksilber gelöst, welches erst beim Kochen niederschlägt. Drittel-schwefelsaures Quecksilberoxyd löst sich in schwefliger Säure unter einer weißen, von schwefelsaurem Quecksilberoxydul herrührenden Trübung, und setzt beim Kochen alles Quecksilber metallisch ab. A. VOGEL. Das Verhalten des Aetzsublimats gegen schweflige Säure s. bei diesem. — Dieselben Metalle, welche das Quecksilber aus dem salpetersauren Oxydul reduciren, stellen es auch aus dem salpetersauren Oxyd wieder her, nur langsamer, und es scheidet sich dabei mehr weißes oder gelbes Pulver ab, welches bei Zink, Cadmium und Kupfer basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul ist, bei Wismuth einfach-salpetersaures Wismuthoxyd, und bei Antimon und Blei ein Gemeng von basischem Quecksilber- und basischem Antimon- oder Blei-Salz. Zinn erzeugt augenblicklich schwarzbraune Wolken, welche aufsteigen, haarförmig erstarren, an der Oberfläche der Flüssigkeit Metallglanz annehmen und in ein Metallhäutchen übergehen; zugleich entsteht etwas gelbes basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd. Eisen ist ohne alle Wirkung. FISCHER (*Pogg.* 9, 258). — Das Verhalten der Metalle gegen Einfachchlorquecksilber s. bei diesem. — Bringt man in die mit Salzsäure angesäuerte Lösung eines Quecksilberoxydsalzes ein Stück Zinn in Berührung mit einer Goldplatte, so wird diese amalgamirt, und verliert diese silberweiße Färbung nicht unter Salzsäure, dagegen beim Erhitzen. SMITHSON. Hierbei dürfen auf 1 Th. Einfachchlorquecksilber höchstens 5000 Th. Wasser kommen, wenn sich das Gold noch deutlich weiß färben soll. LASSAIGNE. — Wenig salzsaures Zinnoxidul fällt aus den Quecksilberoxydsalzen Halbchlorquecksilber;



mehr Zinnlösung verwandelt dieses in Quecksilber. — Der Zucker verwandelt beim Kochen das essigsäure Quecksilberoxyd in essigsäures Oxydul. A. VOGEL.

Phosphorwasserstoffgas, durch die Lösung der Quecksilberoxydsalze geleitet, fällt eine theils weisse, theils gelbe Verbindung von Dittelfosphorquecksilber mit einem Theil des angewandten Quecksilberoxydsalzes, welcher auch durch einen Ueberschuss des Phosphorwasserstoffgases nicht weiter zersetzt wird. H. ROSE (*Pogg.* 40, 75). — Arsenwasserstoffgas gibt in der Sublimatlösung einen braungelben Niederschlag. H. ROSE. — Hydrothion oder Hydrothionalkalien im Ueberschuss fällen amorphes Einfachschwefelquecksilber in schwarzen Flocken. — Noch bei 20000 Th. Wasser auf 1 Th. Einfachchlorquecksilber zeigt sich mit Schwefelkalium eine schwache Bräunung der Flüssigkeit, und bei 40000 Th. Wasser eine schwache grünbraune Färbung. LASSAIGNE. Absoluter Weingeist, welcher 6 Maasse Hydrothiongas absorbiert hat, wirkt nicht auf trockne Quecksilberoxydsalze. PARNELL. Der schwarze Niederschlag löst sich nicht in Hydrothion-Ammoniak oder -Kali. (Nach MIALHE, *N. Ann. Chim. Phys.* 5, 170, löst er sich darin völlig.) Auch in Ammoniak löst sich nicht das schwarze Schwefelquecksilber, dagegen völlig in Kali, wenn genug Hydrothion-Ammoniak vorhanden ist, durch Säuren wieder fällbar. H. ROSE. Er geht beim Uebergießen mit wässrigem hydrothionigen Ammoniak oder Kali langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen in ein rothes Pulver von Zinnober über. — Eine ungenügende Menge von Hydrothion oder Hydrothion-Alkali fällt aus den meisten Quecksilberoxydsalzen eine weisse Verbindung von Schwefelquecksilber und unzersetztem Salz. H. ROSE (*Pogg.* 13, 59). Oft ist der Niederschlag anfangs schwarz, braun oder gelb, durch überwiegendes Schwefelquecksilber, wird aber durch Aufnahme von unzersetztem Salz aus der Flüssigkeit bald weifs. Nur aus der Lösung des Cyanquecksilbers fallen auch ungenügende Mengen von Hydrothion reines schwarzes Schwefelquecksilber. — Salz- oder salpeter-saures Quecksilberoxyd geben mit überschüssigem unterschwefligsauren Natron einen weissen, sich wieder lösenden Niederschlag; bei weniger Natronsalz bleibt der weisse Niederschlag ungelöst, wird sogleich gelb, dann braun, dann langsam in der Kälte, schnell beim Kochen zu schwarzem Einfachschwefelquecksilber. Bei überschüssigem Quecksilberoxydsalz behält der weisse Niederschlag, welcher eine Verbindung von Schwefelquecksilber und Quecksilberoxydsalz ist, seine Farbe. H. ROSE (*Pogg.* 33, 240). Der Niederschlag ist schön citronengelb, färbt sich bei überschüssigem salpetersauren Quecksilberoxyd gelbweifs, und bei überschüssigem unterschwefligsauren Alkali, welches einen Theil löst, braun, dann schwarz. Salzsäure und Salmiak färben ihn rothgelb bis gelbbraun, Salpetersäure hellgelb bis weifs, und kohlen-saures Ammoniak langsam schwarz. Essigsäure löst ihn nicht. WACKENRODER (*Repert.* 61, 24). — Hydriod und Iodkalium fällen aus den Quecksilberoxydsalzen scharlachrothes Iodquecksilber. Im Anfange erscheint der Niederschlag sehr blassroth. Er ist sowohl in einem Ueberschuss des Quecksilberoxydsalzes, als des Iodkaliums löslich. — Auf 1 Th. Einfachchlorquecksilber darf das Wasser nicht über 5000 Th. betragen, wenn sich der rothe Niederschlag noch zeigen soll. LASSAIGNE. — Hydrobrom und Bromkalium, Salzsäure und Kochsalz fällen nicht die Quecksilberoxydsalze.

**Aetzendes und kohlensaures Ammoniak** gibt mit den Quecksilberoxydsalzen einen weissen Niederschlag. Derselbe hält in der Regel eine Verbindung von Amldquecksilber mit unzersetztem Quecksilberoxydsalz, und löst sich nicht in überschüssigem Ammoniak. Bei 10000 Th. Wasser auf 1 Th. Einfachchlorquecksilber bewirkt Ammoniak Trübung und Niederschlag, bei 20000 Th. Wasser schwaches und bei 40000 Th. kaum merkliches Opalisiren. **LASSAIGNE** (*J. Chim. med.* 8, 582). — Ueberschüssige fixe Alkalien geben einen hellpomeranzengelben Niederschlag. Dieser ist fein vertheiltes trocknes Oxyd, kein Oxydhydrat. **PROUST**. Hält die Lösung viel freie Säure, so gibt Kali keinen oder erst nach längerer Zeit einen geringen Niederschlag. Hält sie ein Ammoniaksalz, so ist der durch Kali erzeugte Niederschlag weifs. Gegenwart von Zucker, Gummi und andern fixen organischen Verbindungen bewirkt, dass die verdünnte Quecksilberlösung mit Kali erst nach längerer Zeit einen schwarzen Niederschlag gibt, und die concentrirtere sogleich einen schmutziggelben, der in einigen Stunden, oder beim Kochen sogleich, durch Reduction des Oxyds in Oxydul, schwarz wird. — **Einfach-kohlensaures Kali** oder **Natron** fällt braunrothes kohlensaures Oxyd. Gegenwart von Salmiak und von organischen Stoffen wirkt hier, wie bei ätzenden fixen Alkalien. — **Zweifach-kohlensaures Kali** gibt mit schwefelsaurem und salpetersaurem Quecksilberoxyd sogleich einen braunrothen Niederschlag. Aber mit salzsaurem erzeugt es einen weissen, der sich in einigen Minuten erst röthlich, dann tief purpurroth färbt. **SCHINDLER** (*Mag. Pharm.* 88, 29). Hält das Kalisalz nicht völlig 2 At. Kohlensäure, so ist der Niederschlag von Anfang an braunroth. **SCHINDLER**. — **Kohlensaurer Baryt**, **Strontian** und **Kalk**, so wie kohlensaure Bittererde, fallen die Quecksilberoxydsalze schon in der Kälte. **DEMARÇAY**. — **Phosphorsaures Natron** schlägt aus den meisten Quecksilberoxydsalzen (nicht aus dem salzsauren) weisses phosphorsaures Quecksilberoxyd nieder. Bis zu 500facher Verdünnung. **PFÄFF**. — **Chromsaures Kali** gibt mit nicht zu verdünnten Lösungen einen gelbrothen Niederschlag. — **Einfachcyaneisenkalium** gibt mit der nicht zu verdünnten Lösung einen weissen, sich bei längerem Stehen bläuenden Niederschlag. — **Galläpfeltinctur** fällt die Oxydsalze, mit Ausnahme des salzsauren, pomeranzengelb. — Wässriges Cyanquecksilber erzeugt nicht die meisten dieser Reactionen. Die nicht in Wasser löslichen Quecksilberoxydsalze lösen sich fast alle in Salzsäure oder Salpetersäure; mehrere auch in salz- oder salpeter-saurem Ammoniak. — Mehrere Quecksilberoxydsalze bilden mit denen des Ammoniaks, Kali's und Natrons Doppelsalze.

### c. Mit Ammoniak.

Salpetersaures Quecksilberoxyd setzt im Kreise der Volta'schen Säule am + Drath anfangs etwas *Hyperoxyd* ab, welches sich später in basisch (?) salpetersaures Quecksilberoxyd verwandelt. **FISCHER** (*Kastn. Arch.* 16, 218).

### Quecksilber und Kohlenstoff.

**A. Kohlensaures Quecksilberoxydul.** — Fällt beim Vermischen des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit kohlensaurem Kali oder Natron als ein gelbes Pulver nieder. Um

das Salz mit Kohlensäure völlig gesättigt zu erhalten, mischt man salpetersaures Quecksilberoxydul mit etwas überschüssigem zweifach-kohlensauren Kali, stellt das Gemisch einige Tage unter öfterem Umrühren hin, damit alles dem Niederschlage beigemengte basisch-salpetersaure Quecksilberoxydul zersetzt werde, wäscht ihn dann möglichst schnell, und trocknet ihn im Vacuum über Vitriolöl. SETTERBERG (*Pogg.* 19, 59). Dieses Präparat gibt die Analyse a. Oder man reibt das krystallisirte salpetersaure Quecksilberoxydul mit zweifach-kohlensaurem Natron und Wasser zusammen, und wäscht schnell aus. H. ROSE (*Pogg.* 58, 117). — Das Salz hat große Neigung, unter Verlust der Kohlensäure in ein Gemenge von Oxyd und Metall zu zerfallen. Dieses erfolgt schon beim Hinstellen unter schwach erwärmtem Wasser, WITTSTEIN, und sogleich beim Kochen, H. ROSE. Bereitet man das Salz durch Füllen mit einfach-kohlensaurem Kali oder Natron, so schwärzt ein Ueberschuss desselben durch Entziehung der Kohlensäure den Niederschlag. PFARR. Wässriges Ammoniak schwärzt den Niederschlag, löst ihn bei der Digestion unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber auf, setzt dann an der Luft ein weißes Pulver ab, und lässt beim Verdunsten Quecksilberoxyd-Ammoniak. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 49). An der Luft verwandelt sich das Salz in Quecksilberoxyd. PROUST.

SETTERBERG's Analysen sind mit folgenden Präparaten angestellt: a. Nach der oben angeführten Weise SETTERBERG's bereitet. — b. Man verfährt eben so, trocknet jedoch, statt im Vacuum, an der Luft. — c. Man tröpfelt salpetersaures Quecksilberoxydul in zweifach-kohlensaures Kali, wäscht und trocknet an der Luft, wobei der Niederschlag schwärzlich wird; er ist frei von Salpetersäure. — d. Man fällt salpetersaures Quecksilberoxydul durch überschüssiges zweifach-kohlensaures Kali, filtrirt sogleich, wäscht und trocknet. Dieser Niederschlag hält etwas Salpetersäure. SETTERBERG.

S E T T E R B E R G .						
			a	b	c	d
Hg <sup>2</sup> O	208	90,44	90,79	91,49	96,59	92,16
CO <sup>2</sup>	22	9,56	9,21	7,89	2,89	7,17
HO				0,62	0,52	0,67
Hg <sup>2</sup> O, CO <sup>2</sup>	230	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

**B. Kohlensaures Quecksilberoxyd.** — Einfach-kohlensaures Kali oder Natron fällt salpetersaures Quecksilberoxyd braunroth. Aus Aetzsublimatlösung fällen die zweifach-kohlensauren Alkalien nicht kohlensaures Quecksilberoxyd, sondern Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber. — Kocht man das Gemisch des Quecksilberoxydsalzes mit dem zweifach-kohlensauren Alkali, so bleibt im Niederschlage kaum eine Spur Kohlensäure, desto weniger, je länger man kocht. SETTERBERG. Das braunrothe Salz ist in wässriger Kohlensäure und in kohlensaurem Kali ein wenig löslich. BERZELIUS. Es löst sich in wässrigem Salmiak. WITTSTEIN, BRETT.

S E T T E R B E R G . R. P H I L L I P S .				
4HgO	432	95,16	94,82	96,1
CO <sup>2</sup>	22	4,84	4,78	4,4
HO			0,40	
4HgO, CO <sup>2</sup>	454	100,00	100,00	100,5

SETTERBERG (*Pogg.* 19, 60) fällte salpetersaures Quecksilberoxyd in der Kälte durch überschüssiges zweifach-kohlensaures Kali; PHILLIPS (*Ann. Phil.* 26, 109) durch einfach-kohlensaures.

Mit *Boraxsäure* scheint weder das Quecksilberoxydul, noch das Quecksilberoxyd eine Verbindung einzugehen:

Erhitzte wässrige Boraxsäure löst kein Oxydul auf; sie fällt nicht das salpetersaure Oxydul; damit zur Trockne abgedampft, lässt sie sich durch Weingeist völlig ausziehen, während salpetersaures Oxydul bleibt. Der graugrüne [oder gelbweisse] Niederschlag, welchen Borax mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt, hält keine Boraxsäure, sondern ist basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul. Kleinere Mengen von boraxsaurem Ammoniak geben mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen schwarzen Niederschlag, welcher keine Boraxsäure hält, sondern nur HAHNEMANN's Quecksilber ist; grössere Mengen geben einen grauen Niederschlag, ebenfalls frei von Boraxsäure. GOSSMANN (*Repert.* 61, 311). — Durch Boraxsäure neutralisirter Borax gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen reichlichen hellgelben Niederschlag, welcher basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul ist, dem blofs 1 Proc. Boraxsäure anhängt. ANTHON (*Repert.* 63, 39). — Krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul, mit Borax zusammengerieben, gibt bei der Behandlung mit wenig kaltem Wasser einen schmutzigen gelben Niederschlag, welcher durch mehr Wasser geschwärzt wird, und an kochendes Wasser viel Quecksilberoxydsalz abtrifft, während Metall mit etwas Oxyd bleibt. H. ROSE.

Wässrige Boraxsäure löst beim Kochen nicht mehr Quecksilberoxyd, als reines Wasser. Sie fällt nicht das salz- oder salpeter-saure Quecksilberoxyd. Dampft man sie mit salpetersaurem Quecksilberoxyd bis zur Trockne und anfangenden Entwicklung von salpetrigen Dämpfen ab, so lässt sich aus dem rothgelben Rückstande durch Weingeist alle Boraxsäure ausziehen. Der braunrothe, und, bei grosser Verdünnung, dem Musivgold ähnliche Niederschlag, welchen Borax in Sublimatlösung gibt, hält keine Boraxsäure, sondern ist Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber. Eben so ist der weisse Niederschlag, welchen salpetersaures Quecksilberoxyd mit kleineren, und der morgenrothe, welchen es mit grösseren Mengen von Borax, erzeugt, basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd. Boraxsaures Ammoniak gibt sowohl mit salzsaurem als mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weissen Niederschlag, frei von Boraxsäure; ersterer ist weisser Präcipitat, letzterer hält Quecksilberoxyd, Salpetersäure und Ammoniak. GOSSMANN. — Auch der mit Boraxsäure neutralisirte Borax gibt mit salzsaurem Quecksilberoxyd einen roth-braunen Niederschlag von Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber, nur dass er weniger beträgt, als mit gewöhnlichem Borax; und mit salpetersaurem Quecksilberoxyd gibt er einen hellgelben Niederschlag von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd, nur 1 Proc. Boraxsäure haltend. ANTHON.

TÜNNERMANN (*Kunst. Arch.* 20, 23) will proportionirte Verbindungen des Quecksilber-Oxyduls und -Oxyds mit Boraxsäure erhalten haben.

### Quecksilber und Phosphor.

A. *Phosphor-Quecksilber.* — Bildet sich 1. beim Erwärmen des *Aethiops per se* mit  $1\frac{1}{2}$  Th. Phosphor, PELLÉRIER; 2. beim Digeriren von 2 Th. Quecksilberoxyd mit  $1\frac{1}{2}$  Phosphor und mit Wasser, unter gleichzeitiger Bildung von phosphorsaurem Quecksilberoxyd, PELLÉRIER; 3. beim Zersetzen des erhitzten Kalomels durch Phosphordämpfe, H. DAVY; 4. beim Kochen von wässrigem Einfachchlorquecksilber mit Phosphor, BOULLAY; 5. bei der Zersetzung des wässrigen salpetersauren Quecksilberoxyduls durch Phosphorwasserstoffgas, THOMSON; 6. beim Leiten von Phosphorwasserstoffgas durch trocknes, schwach erhitztes Einfachchlorquecksilber, wobei sich das Phosphorquecksilber sublimirt, H. ROSE.

Gmelin, Chemie B. III.

31

Das Phosphorquecksilber (1 u. 2) ist schwarz, lässt sich mit dem Messer schneiden, lässt bei der Destillation zuerst den Phosphor, dann das Quecksilber übergehen, und verliert an der Luft allmählig seinen Phosphor durch Oxydation desselben. — Das nach (3) bereitete ist braun, H. DAVY, braunroth, BENZELIUS, schmilzt nach H. DAVY noch nicht beim Siedpunkte des Quecksilbers, und lässt sich unverändert aufbewahren. — (5) erscheint in dunkelbraunen Flocken. — (6) ist ein pomeranzengelbes Sublimat, welches bei rascherem Erhitzen in Phosphor und Quecksilber zerfällt. H. ROSE (Pogg. 24, 835).

**B. Phosphorsaures Quecksilberoxydul.** — Halb-phosphorsaures Natron fällt aus salpetersaurem Quecksilberoxydul ein weißes Krystallmehl. — Das Salz geht beim Rothglühen unter Entwicklung von Quecksilber in geschmolzenes phosphorsaures Quecksilberoxyd über, welches zu einem gelben Glase erstarrt. DULONG (*Mém. d'Arcueil* 3, 445). Es wird beim Kochen mit Wasser zu einem grauen Gemenge von Quecksilber und unzersetztem Salz, während sich in der Flüssigkeit viel phosphorsaures Oxyd befindet. H. ROSE. Es färbt sich unter Salzsäure grau, beim Kochen schwarz, indem sich, unter Ausscheidung von Metall, Oxyd nebst Phosphorsäure löst. TROMMSDORFF. Es löst sich unvollständig in heisser Salmiaklösung. BRETT. Durch Digestion des Salzes mit wässrigem ätzenden oder kohlen-sauren Ammoniak erhält man ein Filtrat, welches Phosphorsäure und Quecksilberoxyd hält, und einen Rückstand, welcher neben Oxydul auch Oxyd, Metall und Ammoniak hält. WITTSTEIN. Kalte Kalilauge zersetzt das Salz völlig; die Flüssigkeit ist frei von Quecksilber; kohlen-saures Kali zersetzt es in der Wärme, und nimmt dabei etwas Quecksilber auf. Wässrige schweflige oder phosphorige Säure reducirt aus dem Salze langsam das Quecksilber. TROMMSDORFF (*N. Tr.* 17, 1, 263). Das Salz löst sich nicht in Wasser, wässriger Phosphorsäure und Wein-geist.

TROMMSDORFF, bei 100° getrocknet.			
2Hg <sup>2</sup> O	416	85,35	85,9
PO <sup>5</sup>	71,4	14,65	14,4
2Hg <sup>2</sup> O, PO <sup>5</sup>	487,4	100,00	100,3

**C. Pyrophosphorsaures Quecksilberoxydul.** — Beim Zusammenreiben von krystallisiertem salpetersauren Quecksilberoxydul mit halb-pyrophosphorsaurem Natron und kaltem Wasser erhält man einen schwärzlichen Niederschlag, während die Flüssigkeit Oxydulsalz hält, frei von Oxyd. Kochendes Wasser macht den Niederschlag noch schwärzer unter Auflösung von phosphorsaurem Oxyd und Oxydul. H. ROSE. — Das pyrophosphorsaure Quecksilberoxydul löst sich in überschüssigem pyrophosphorsaurem Natron. STROMMEYER. — Salpetersaures Quecksilberoxydul gab mir mit halb-pyrophosphorsaurem Natron einen weißen Niederschlag, der sich in überschüssigem Natronsalz weder schwärzte, noch löste.

**D. Phosphorsaures Quecksilberoxyd.** — Durch Fällen des salpetersauren Quecksilberoxyds mit halb-phosphorsaurem Natron. Salzsäures Quecksilberoxyd wird nicht gefällt. — Weisses, schweres Pulver, sich bei jedesmaligem Erhitzen gelb färbend. TROMMSDORFF. — Backt beim Erhitzen zusammen, fließt zu einem dunkelgelben Glase, welches beim Erkalten zu einer undurchsichtigen Masse erstarrt; entwickelt bei stärkerem Erhitzen im Glasrohr Quecksilber, Sauerstoffgas und phosphorige Säure [?], und lässt einen nicht sauren, nicht in Wasser löslichen, noch Quecksilberoxyd haltenden Rückstand, welcher bei längerem Gluhen völlig verdampft. TROMMSDORFF. Wässriges Ammoniak nimmt aus dem Salze außer Phosphorsäure auch etwas Quecksilberoxyd auf. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 60). Kalilauge entzieht dem Salze alle Säure, ohne Oxyd zu lösen. Kohlensaures Kali entzieht nur einen Theil, und nimmt zugleich etwas Oxyd auf, was auch beim Kochen gelöst bleibt. Wässrige phosphorige oder schweflige Säure reduciren das Quecksilber des Salzes langsam und unvollständig. Kalte verdünnte Salzsäure löst das Salz langsam, heisse rasch, kalte concentrirte unter Wärmeentwicklung rasch und reichlich. Aus der salzsauren Lösung fällt salzsaures Zinnoxidul Quecksilber nebst phosphorsaurem Zinnoxid. Aus der zur Trockne abgedampften salzsauren Lösung zieht heisser Weingeist Einfachchlorquecksilber, beim Verdunsten des Weingeistes krystallisirend. Also entzieht die Salzsäure das Quecksilberoxyd der Phosphorsäure. 1 Th. des Salzes löst sich völlig in der wässrigen Lösung von 6 Th. Salmiak, in der Hitze unter einiger Ammoniakentwicklung. Die Lackmus röthende Flüssigkeit hält salzsaures Quecksilberoxydammoniak und phosphorsaures Ammoniak. TROMMSDORFF (*N. Tr.* 17, 1, 263). Auch mit kohlensaurem, schwefelsaurem oder salpetersaurem Ammoniak gibt das Salz sogleich eine klare Lösung. WITTSTEIN. — Das Salz löst sich in wässriger Phosphorsäure, nicht in Wasser oder Weingeist.

			TROMMSDORFF, bei 100° getrocknet.	BRAAMCAMP u. SIEGHEIN OLIVA.
2HgO	216	75,16	75,20	71,5
PO <sup>5</sup>	71,4	24,84	24,78	28,5
2HgO, PO <sup>5</sup>	287,4	100,00	99,98	100,0

#### Quecksilber und Schwefel.

**A. Halb-Schwefelquecksilber.** — Man tröpfelt salpetersaure Quecksilberoxydullösung in wässriges Zweifach-Hydrothionkali; oder übergießt mit letzterer Lösung frischgefalltes, noch feuchtes Halbchlorquecksilber, oder leitet Hydrothiongas durch wässriges essigsaures Quecksilberoxydul. Bei Anwendung von Hydrothion und salpetersaurem Quecksilberoxydul wirkt die fre werdende Salpetersäure auf das Hydrothion zersetzend ein. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, und über Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. BERZELIUS.

**Schwarzes Pulver.** — Zersetzt sich bei gelindem Erwärmen in Einfachschwefelquecksilber und metallisches Quecksilber, welches sich unter dem Mikroskop erkennen lässt, und beim Reiben zu Kügelchen vereinigt. Lässt bei stärkerem Erhitzen zuerst Quecksilber übergehen, und sublimirt sich dann als Zinnober. **BERZELIUS** (*Lehrb.*). — Auch **BRANDE** (*Quart. J. of Sc.* 18, 292) betrachtete den durch Hydrothion und Hydrothionalkali in Quecksilberoxydulsalzen erzeugten Niederschlag als Halbschwefelquecksilber; **GUIBOUT** dagegen als ein Gemeng von Quecksilber mit Einfachschwefelquecksilber, weil er beim Druck Quecksilber ausfließen ließ [war er etwa erwärmt worden?], und weil er beim Erhitzen in Quecksilber und Zinnober zerfiel.

2Hg	200	92,59
S	16	7,41
Hg <sup>2</sup> S	216	100,00

**B. Einfach-Schwefelquecksilber.** — **a. Krystallisches oder rothes.** — *Zinnober, Cinnabaris, Vermillon.* — Findet sich natürlich. — *Bildung und Darstellung.* — **1. Auf trockenem Wege.** — Quecksilber, Quecksilberoxyd oder drittel-schwefelsaures Quecksilberoxyd, mit Schwefel sublimirt, liefert Zinnober. — Fügt man zu 1 Th. schmelzendem Schwefel 5 bis 6 Th. Quecksilber und erhitzt unter beständigem Umrühren, bis der Schwefel dick wird, so erfolgt plötzlich die Verbindung unter Feuerentwicklung, und heftigem Prasseln und Herausschleudern der Masse. Die so erhaltene Masse ist schwarzroth, von oft deutlich rothem Strich, und als Zinnober zu betrachten, der theils mit schwarzem Schwefelquecksilber, theils mit fein vertheiltem unverbundenen Quecksilber und Schwefel gemengt ist. Indem man dieselbe gepulvert mit wenig Schwefel mengt, und in einem halb damit gefüllten Glaskolben, welcher mit einem Kohlenstöpsel lose verschlossen, und zu  $\frac{2}{3}$  in den Sand eines Tiegels eingesenkt ist, einige Stunden der Glühhitze eines schwach ziehenden Windofens aussetzt, erhält man ein Sublimat von reinem Zinnober. Der überschüssige Schwefel entweicht hierbei, als viel flüchtiger; fremde Metalle bleiben im geschwefelten Zustande auf dem Boden des Kolbens. Wird der obere Theil des Kolbens zu heiß, so könnte Zinnober verdampfen.

**Alte Bereitungsweise zu Amsterdam.** — In einem gusseisernen Kessel rührt man mittelst einer eisernen Spatel zu 50 Pfund geschmolzenem Schwefel nach und nach 170 Pf. Quecksilber, ohne die Erhitzung bis zur feurigen Verbindung zu steigern, gießt das Gemenge auf eine eiserne Platte aus, zerschlägt es nach dem Erkalten in Stücke und füllt diese in Handkrüge, welche  $1\frac{1}{2}$  Pf. Wasser fassen. Die Sublimirkrüge sind irdene, innen glasierte, 4 Fufs hohe, unten verschlossene Cylindrer, welche zu  $\frac{1}{4}$  ihrer Höhe in einen gemeinschaftlichen Ofen gesenkt sind, in welchem ihr unterer Theil bis zum Glühen erhitzt ist. Man wirft in einen solchen glühenden Sublimirkrug einige Handkrüge voll Gemeng, lässt prasseln und brennen, bis der meiste überschüssige Schwefel verflüchtigt ist und die Flamme abnimmt, legt dann auf die glatte, ebene Oeffnung eine  $1\frac{1}{2}$  Zoll dicke glatte Platte von Gussisen, hebt diese ab, wenn sich genug Zinnober angesetzt hat, stößt den am obern Theil des Cylinders angesetzten Zinnober hinunter, legt eine frische Platte auf u. s. f. Von Zeit zu Zeit rührt man den Inhalt des Cylinders um, und trägt frisches Gemeng in denselben. Der Zinnober wird nach dem Ab-

- stoßen von den Platten mit Regenwasser möglichst fein gemahlen.  
FRANK.

**Bereitungsweise zu Idrin.** Man bewegt Fässer, von denen jedes 8 Pf. gepulverten Zinnober und 42 Pf. Quecksilber hält, so lange um ihre Axe, bis sich nach 2 bis 3 Stunden der Inhalt, unter schwacher Wärmeentwicklung, in ein braunes Pulver verwandelt hat, trägt 100 Pf. Pulver in einen im Ofen bereits erhitzten senkrechten gusseisernen Cylinder, bedeckt diesen mit einem, durch Gewichte beschwerten, eisernen Helm, bis sich die Verprasselung eingestellt hat, ersetzt dann denselben durch einen irdenen Helm, dessen Schnabel noch mit einer Röhre und Vorlage verbunden ist, und verstärkt das Feuer. Der beste Zinnober setzt sich in den Helm, den man nachher zerschlägt; der in der Röhre und Vorlage verdichtete wird, wenn er mit überschüssigem Schwefel gemengt ist, bei der folgenden Sublimation zugesetzt. Nachdem der Zinnober mit Wasser fein zermahlen ist, wird er mit Kalilauge ausgekocht und mit kochendem und kaltem Wasser gewaschen. **MITSCHERLICH (Lehrb.).**

**Chinesische Zinnoberbereitung.** Man sublimirt 1 Th. Schwefel mit 4 Th. Quecksilber in einem irdenen Krug, auf welchen ein eiserner Deckel, welchen man beständig feucht hält, gekittet ist, unterhält das Feuer 24 Stunden lang, zerschlägt den Krug nach dem Erkalten, trennt das minder reine Sublimat, pulvert das reinere, schüttet das Pulver in ein großes Gefäß voll Wasser, gießt nach einiger Zeit das Wasser mit der darauf schwimmenden Haut ab, verfährt so noch 2mal und trocknet den Bodensatz. (*N. Edinb. J. of Sc.* 2, 352.)

Sowohl der auf trockenem als der auf nassem Wege bereitete europäische Zinnober hat einen Stich ins Gelbe, der 6mal theurere chinesische einen Stich ins Kermesinrothe, wiewohl sich in ihm nichts Fremdes findet, ausser etwas Leim. Durch Sublimation des gewöhnlichen Zinnobers mit 1 Proc. Schwefelantimon erhält man dunkelstahlgrauen, nach dem Pulvern braunrothen Zinnober. Köcht man ihn aber fein gerieben wiederholt mit Schwefelleberlösung, und digerirt ihn, nach völligem Auswaschen, mit Salzsäure, wäscht und trocknet ihn, so gleicht er ganz dem chinesischen Zinnober, ist nur noch schöner. Es lässt sich in ihm kein Antimon nachweisen. **WENDE (Zeitschr. Phys. v. Wiss.** 2, 27).

Die Hauptsache bei der Darstellung des Zinnobers durch Sublimation beruht darauf, dass sich ihm kein schwarzes, amorphes Schwefelquecksilber beimengt. **FUCHS.**

**2. Auf nassem Wege.** Das schwarze amorphe Schwefelquecksilber, welches beim Einwirken von Hydrothion, Hydrothionalkalien oder hydrothionigen Alkalien auf Quecksilber und seine Oxyde und Salze entsteht, geht in Berührung mit hydrothionigen Alkalien langsam in der Kälte, schnell in der Wärme, in rothes Schwefelquecksilber über. — Quecksilber, mit **BOYLE's** Schwefelgeist (I, 864) geschüttelt und digerirt, gibt Zinnober. **FR. HOFMANN (Observ. phys. chem. Lib.** 2, Obs. 81). — Quecksilber, mit **BOYLE's** Schwefelgeist geschüttelt, verwandelt sich sogleich in ein schwarzes Pulver, welches unter der Flüssigkeit in 3 Tagen zu, in feinen Spießen krystallisirtem Zinnober wird. Eben so verhält sich durch Zusammenschmelzen erhaltenes gepulvertes Schwefelquecksilber und Quecksilberoxyd, sowie drittel- und einfach-schwefelsaures Quecksilberoxyd, nur dass sich letztere mit dem Schwefelgeist erhitzen, und einer größeren Menge desselben zur Umwandlung in Zinnober bedürfen. Auch der schwarze Niederschlag, welchen der Schwefelgeist mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gibt, wird, mit frischem Schwefelgeist übergossen, in einigen Stunden herrlich roth. Der aus Einfachchlorquecksilber erhaltene schwarze Niederschlag verwandelt sich erst in 1 Jahr in Zinnober. Kalischwefelleberlösung wirkt viel langsamer, als **BERQUIN's** Geist. **BAUMÉ (Chim. experiment.** 2, 466). — Der schwarze



Niederschlag, welchen die schwefel-, salz- oder salpeter-sauren Salze des Quecksilbers mit Ammoniak- oder Kali-Schwefelleber geben, färbt sich langsam bei längerem Stehen in der Kälte, rasch beim Erwärmen der Flüssigkeit roth. Einfachchlorquecksilber gibt besonders schönen Zinnober. Ammoniakschwefelleber gibt schöneren, als Kalischwefelleber. PROUST (*Gilb.* 25, 174).

7 Th. Quecksilber, mit 2 Th. Schwefel zu einem Mohr extinguiert, färben sich unter Kalischwefelleberlösung bei 45° roth, und liefern dann 7,05 Th. mittelmässigen Zinnober. Auch unter Natronschwefelleber oder unter Hydrothion-Ammoniak liefert der Mohr Zinnober, nicht unter ätzendem Ammoniak. — Quecksilberoxyd schwärzt sich unter Hydrothionammoniak, röthet sich dann allmählig von oben nach unten, und liefert in 14 Tagen 106,2 Proc. lebhaft rothen Zinnober, ohne Rückstand sublimirbar. Bei Anwendung von Kalischwefelleberlösung erhält man 101,65 Proc. ins Gelbliche spielenden Zinnober, der bei der Sublimation neben Zinnober ein wenig Quecksilber liefert. — Kalomel gibt bei der Digestion mit Hydrothionammoniak, nach vorausgegangener Schwärzung, in mehreren Tagen 96,7 Proc., und mit Kalischwefelleberlösung 99,5 Proc. braunrothen Zinnober. — Drittel-schwefelsaures Quecksilberoxyd gibt mit Hydrothionammoniak in 8 Tagen 94,17 Proc. Krystalle von der dunkeln Farbe des sublimirten Zinnobers, beim Reiben lebhaft roth werdend; in der Flüssigkeit zeigt sich etwas Quecksilber. In Kalischwefelleberlösung gibt das schwefelsaure Salz 109,9 Proc. schmutzig gelbrothen Zinnober, ohne Rückstand zu gewöhnlichem Zinnober sublimirbar; die Flüssigkeit hält kein Quecksilber. — *Mercurius solubilis* gibt in einigen Tagen unter Hydrothionammoniak 99,9 Proc. violettrothes Krystallmehl von völlig sublimirbarem Zinnober, und mit Kalischwefelleber 101,3 Proc. braunrothen pulverigen Zinnober. BRUNNER (*Pogg.* 15, 600). — Uebergießt man frischgefällten weissen Präcipitat mit Zweifach-Hydrothionammoniak, oder mit Einfachschwefelammoniak, welches zuvor mit Schwefel gesättigt wurde, so geht bei 40 bis 50° die zuerst erzeugte schwarze Farbe desselben durch Rothbraun in die schöne dunkelkermesinrothe Farbe des chinesischen Zinnobers über, um so schneller, je concentrirter die Flüssigkeit. Durch nachherige gelinde Digestion mit concentrirtem Kali wird die Farbe noch lebhafter. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 5, 289; 7, 49). — Die schwarzen Niederschläge, welche Hydrothion oder Hydrothion-Ammoniak mit Quecksilberoxydsalzen hervorbringt, verwandeln sich unter Hydrothionalkalien um so leichter in Zinnober, je höher die Temperatur, und je mehr überschüssiger Schwefel im Hydrothionalkali vorhanden ist. GM. — Die rothe Färbung des schwarzen Schwefelquecksilbers durch Behandeln mit Schwefelleberlösung ist von selbem Krystallisiren abzuleiten, welches durch seine Löslichkeit in der Schwefelleberlösung möglich wird. FICKENTSCHE (*Repert.* 33, 429).

*Einzelne Bereitungsweisen auf nassem Wege:*

KIRCHHOFF (*Scher. J.* 2, 280) reibt in einer Porcellanschale 100 Th. Quecksilber mit 23 Th. Schwefelblumen unter Befeuchten mit Kalilauge bis zur Tödtung des Quecksilbers, erwärmt die Masse unter beständigem Reiben mit einer Lösung von 53 Th. Kalihydrat in 53 Th. Wasser, ersetzt dieses zuerst im Verhältniss als es verdunstet, bis nach ungefähr 2 Stunden die schwarze Farbe des Gemenges in Braun und hierauf schnell in Roth übergeht, worauf man unter beständigem Reiben die Masse bis zum dünnen Brei verdunstet, bis das Roth möglichst schön geworden ist, bei welchem Zeitpunkte man sogleich zu erhitzen aufhört. Erhitzt man zu kurz, so tritt das schöne Roth nicht vollständig hervor, erhitzt man nur einige Sekunden zu lang, so geht es in Braun über und lässt sich nicht mehr in Roth zurückführen. KIRCHHOFF. Wegen der zu großen Menge von Kali löst sich in der Schwefelleberlösung etwas Schwefelquecksilber, welches sich bei Zusatz von Wasser absetzt. Daher muss man bei diesem Verfahren zuerst mit Kali und dann erst mit Wasser waschen. BRUNNER.

BUCHHOLZ (*Scher. J. 9, 120*; auch *Crell Ann. 1802, 1, 27*) erwärmt und schüttelt 4 Stunden lang und digerirt dann 12 Stunden lang ein Gemenge aus 4 Th. Quecksilber, 1 Schwefel, 3 Kalihydrat und 6 Wasser.

BRUNNER (*Pogg. 15, 593*) zerreibt 100 Th. Quecksilber mit 38 Th. Schwefelblumen sorgfältig zu Aethiops, wozu bei kleinen Mengen 3, bei mehreren Pfunden 12 Stunden nöthig sind, und erwärmt ihn in einer Porcellanschale oder in einem gusseisernen Kessel mit der Lösung von 25 Th. Kalihydrat in 133 bis 150 Th. Wasser gleichförmig bis auf 45°, und nie über 50°. Anfangs wird beständig mit dem Pistill umgerührt, später von Zeit zu Zeit. Das etwa verdunstende Wasser wird ersetzt, so dass das Gemenge nie die Dicke einer Gallerte erhält. Wenn nach ungefähr 8 Stunden die Röthung beginnt, darf man die Wärme nicht über 45° steigen lassen, und sobald das Roth den höchsten Grad erreicht hat, nimmt man die Schale vom Feuer, oder, was besser ist, man hält sie noch einige Stunden in gelinderer Wärme. Hierauf wäscht man, trennt das metallisch gebliebene Quecksilber durch Schlämmen, und erhält 109 bis 110 Proc. Zinnober, dem schönsten natürlichen wenig nachstehend, den sublimirten weit übertreffend. — Das hier vorgeschriebene Verhältniss der Ingredienzien gibt am meisten Zinnober. 100 Th. Quecksilber geben mit 40 Schwefel und 40 Kalihydrat: 107 Zinnober; mit 28,3 Schwefel und 51 Kalihydrat: 94,2; mit 33 bis 40 Schwefel und 60 Kalihydrat: 81,5, und mit 30 Schwefel und 60 Kalihydrat: nur 47,3 Zinnober. BRUNNER.

DÖBEREINER (*Schw. 61, 380*) erwärmt Quecksilber mit einer Lösung des Fünffachschwefelkaliums unter fortwährendem Reiben so lange gelinde, bis sich das Quecksilber nach ungefähr 1½ Stunden in ein dunkelrothes Pulver verwandelt hat, decanthirt die Flüssigkeit (welche Einfachschwefelkalium hält, und durch Digestion mit Schwefel wieder zu einer neuen Zinnoberbereitung brauchbar wird), und reibt das Pulver mit einer kleinen Menge verdünnter Kalilauge bei 40 bis 45°, bis es brennend roth erscheint.

Sollte der Zinnober durch zu langes Erhitzen mit Schwefel und Kalilauge braun geworden sein, so lässt er sich durch Zusatz von Wasser und mässiges Erwärmen wieder zum schönsten Zinnober herstellen. *Stronch (Repert. 35, 107)*.

TH. MARTIUS (*Kastn. Arch. 10, 497*) füllt die Ingredientien in mit Korkstöpsel verschlossene Flaschen, und packt sie in einen Kasten ein, welcher an den obern Balken der Säge einer Sägemühle befestigt ist. In 24 bis 36 Stunden erhält man bei gewöhnlicher Temperatur den schönsten Zinnober, welcher dann gewaschen und getrocknet wird. Diese Weise hat nicht nur den Vorzug, dass sie der Mühe des Reibens überhebt, sondern auch, dass bei ihr nicht der (noch nicht erklärte) Uebergang des Zinnobers in den braunen Zustand zu befürchten ist, welcher beim Erhitzen so leicht eintritt. Ich verdanke MARTIUS 2 ausgezeichnete Proben dieses Zinnobers.

**Verfälschungen.** Ziegelmehl bleibt beim Glühen zurück. — Eisenoxyd bleibt beim Glühen zurück, oder lässt sich durch kochende Salzsäure ausziehen. — Mennige bleibt beim Glühen als geschmolzenes Bleioxyd; liefert beim Kochen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung Chlorblei, durch grössere Mengen kochenden Wassers ausziehbar. — Drachenblut. Brenzlicher Geruch beim Erhitzen; rothe Färbung des Weingeistes.

**Eigenschaften.** Der natürliche und mancher künstlich sublimirte Zinnober zeigt Krystalle des 3 u. 3gliedrigen Systems, deren Grundform ein spitzes Rhomboeder ist. *Fig. 151, 135, 160 u. a. Gestalten.*  $r^3 : r^5 = 71^\circ 48'$ ;  $r^1 : r^3$  oder  $r^5 = 108^\circ 12'$ ; spaltbar nach  $r$  und  $s$ . HAUY. Der durch Sublimation dargestellte erscheint in fasrigen Massen. Spec. Gewicht des natürlichen 8,0 bis 8,1; des künstlich sublimirten 8,0602 KASTEN, 8,124

**POL. BOULLAY.** In Masse kochenillroth, durchsichtig, von Demantglanz; als Pulver scharlachroth; bei jedesmaligem Erhitzen wird er bräunlich, dann bei  $250^{\circ}$  braun, bei noch stärkerer Hitze schwarz, aber wenn diese nicht bis zur Verdampfung geht, nimmt er beim Erkalten wieder seine scharlachrothe Farbe an. **FICKENTSCHER.**

			PROUST.	GUI- BOURT.	ERDMANN U. MARCHAND.	SEF- STRÖM.	SEGUIN.
Hg	100	86,21	85	86,21	86,211	86,29	86,6
S	16	18,79	15	18,79	18,789	13,71	13,4
HgS	116	100,00	100	100,00	100,000	100,00	100,0
			Maafs.	Spec. Gew.	Maafs.	Spec. Gew.	
Quecksilberdampf			6	41,5800	$\frac{2}{3}$	4,6200	
Schwefeldampf			1	6,6556	$\frac{1}{3}$	0,7895	
Zinnoberdampf			9	48,2356	1	5,3595	

PROUST (*Gibb.* 25, 171) und SEGUIN (*Ann. Chim.* 90, 252) widerlegten die Meinung FOURCROY's, der Zinnober enthalte auch Sauerstoff.

**Zersetzungen.** An der Luft erhitzt, verbrennt er mit blauer Flamme zu schwefliger Säure und Metall. — Bei der Sublimation mit Kienrufs oder Kohle zersetzt sich der meiste Zinnober unter Ausscheidung metallischen Quecksilbers und Entwicklung von viel schwefelhaltigem Wasserdampf. **F. C. VOGEL** (*KLAPR. U. WOLFF Wörterb.* 5, 761). Was **F. C. VOGEL** für schwefelhaltiges Wasserdampf hält, ist Schwefelkohlenstoffdampf; ein großer Theil des Zinnobers entgeht der Zersetzung. **BERTHIER.** — Zinnober, im Anfang einer glühenden Röhre verflüchtigt, durch welche ein Strom Wasserdampf geht, liefert viel Hydrothiongas und ein schwarzes Sublimat, viel Quecksilberkugeln, aber kein Oxyd haltend. **REGNAULT.** [Was wird aus dem Sauerstoff des Wassers?] — Kochendes Wasser, wässrige Alkalien und Salzsäure wirken nicht zersetzend. — Kochendes Vitriolöl entwickelt schweflige Säure und lässt schwefelsaures Quecksilberoxyd. **BRANDT.** Salpetersäure wirkt, selbst in der Hitze, nur schwach ein. Salpetersalzsäure löst schon in der Kälte unter heftiger Einwirkung das Quecksilber als Oxyd auf, und scheidet den Schwefel theils ab, theils verwandelt sie ihn in Schwefelsäure. In Chlorgas verbrennt der Zinnober mit lebhaftem Feuer zu Chlorschwefel und Chlorquecksilber. — Zinnober, mit trockenem Einfachchlorzinn erhitzt, entwickelt Salzsäure mit einer Spur schwefliger Säure, und lässt Musivgold. **A. VOGEL.** [Hierbei muss sich Halbbchlorquecksilber entwickeln:  $2\text{HgS} + \text{SnCl} = \text{Hg}^2\text{Cl} + \text{SnS}^2$ .] Beim Kochen mit wässrigem Einfachchlorzinn verwandelt sich der Zinnober unter Entwicklung von Hydrothion und Salzsäure in ein braunes Gemenge von unzersetztem Zinnober, Quecksilber, Einfachschwefelzinn und Zinnoxyd. **A. VOGEL** (*Kastn. Arch.* 23, 82). Der Vorgang hierbei ist schwer zu entziffern. — Eisen, Zinn, Antimon und mehrere andere Metalle entziehen beim Erhitzen den Schwefel, und lassen das Quecksilber überdestilliren. — Fixe ätzende und kohlensaure Alkalien entwickeln beim Glühen das Quecksilber,

während ein Gemeng von Schwefelmetall und schwefelsaurem Alkali bleibt.  $4\text{HgS} + 4\text{CaO} = 4\text{Hg} + 3\text{CaS} + \text{CaO}, \text{SO}_3$ . Kohlen-saures Natron, so wie Kalk, wenn diesem etwas Kohle beigemischt ist, bewirkt völlige Zersetzung des Zinnobers. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 33, 161). — Mit Bleioxyd geglüht, entwickelt der Zinnober schweflige Säure und Quecksilber, und lässt sehr reines metallisches Blei und eine geschmolzene Schlacke, welche bei nicht sehr überwiegendem Bleioxyd unzersetzten Zinnober enthält. 117 Th. (1 At.) Zinnober verhalten sich gegen verschiedene Mengen von Glätte, beim Erhitzen in einem Destillirapparat, wie folgt: Bei 446 Th. (4 At.) Glätte: schwefligsaures Gas, 100 Th. (fast 1 At.) Blei und undurchsichtige schwarzgraue Schlacke. Das 1 At. Schwefel des Zinnobers hätte 2 At. Sauerstoff der Glätte aufnehmen und 2 At. Blei reduciren müssen. Da nur halb soviel Blei erhalten wurde, so muss die Hälfte des Zinnobers unzersetzt in die Schlacke übergegangen sein. Erhitzt man im Anfange schwach, so geht bloß Quecksilber mit wenig schwefliger Säure über, bei heftigem Rothglühen entwickelt sich dann viel schweflige Säure unter Reduction von Blei und Bildung obiger Schlacke. — Bei 669 Th. (6 At.) Glätte: 110 Th. Blei nebst einem durchsichtigen schwarzbraunen Glase. — Bei 894 Th. (8 At.) Glätte: 180 Th. Blei, neben durchsichtigem hyacinthrothen Glase. — Bei 1789 Th. (16 At.) Glätte: 206 Th. (fast 2 At.) Blei, neben krystallischer, sich wie Glätte verhaltender Schlacke. Wahrscheinlich sind zur völligen Entschwefelung des Zinnobers schon 10 At. Glätte hinreichend. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 39, 247).

**b. Amorphes oder schwarzes Schwefelquecksilber. —**

**Bildung.** 1. Zinnober, bei abgehaltener Luft mäßig erhitzt, verwandelt sich in schwarzes Schwefelquecksilber; erhitzt man stärker, so wird er wieder zu [sublimirtem?] Zinnober. SEGUIN (*Ann. Chim.* 90, 268). Der Zinnober muss bis zu anfangendem Verdampfen erhitzt worden, wenn er die schwarze Farbe, welche er hierbei annimmt, beim Erkalten behalten soll. FICKENTSCHER (*Repert.* 33, 429). Man tauche die Glasröhre, wenn man den feingepulverten Zinnober darin bis zu anfangendem Verdampfen erhitzt hat, sogleich in kaltes Wasser; der Zinnober zeigt sich dann gewöhnlich ganz in Mohr umgewandelt, besonders der auf nassem Wege bereitete. FUCHS (*Pogg.* 31, 591). — 2. Hydrothion und Hydrothionalkalien fallen aus Quecksilberoxydsalzen schwarzes Schwefelquecksilber. *Pulvis hypnoticus s. narcoticus Kriellii*, durch Fällung des salpetersauren Quecksilberoxyds mit Kalischwefelleber erhalten, ist schwarzes Schwefelquecksilber, welches mit überschüssigem Schwefel gemengt sein kann. — 3. Quecksilber, mit wässrigem Fünffachschwefel-Ammonium oder -Kalium geschüttelt, entzieht demselben Schwefel, schwarzes Schwefelquecksilber bildend; wird der Flüssigkeit Schwefelpulver zugesetzt, so löst sich dieses im gebildeten Einfachschwefel-Ammonium oder -Kalium auf, und verwandelt es wieder in Fünffachschwefelmetall, welches wiederum Schwefel an das übrige metallische Quecksilber abtritt, bis dieses völlig geschwefelt ist. Hierauf beruht die Darstellung des Zinnobers auf nassem Wege. — 4. 16 Th. Schwefel, mit 100 Th. Quecksilber in der Kälte anhaltend zusammengerieben, liefern unter Wärmeentwicklung dieselbe schwarze Verbindung. Reibt man 1 Th. Schwefel mit 8 Th. Quecksilber bis zur völligen Tödtung zusammen, so ist aller Schwefel in Schwefelquecksilber ver-

wandelt (mit überschüssigem Quecksilber gemengt), denn kochende Kalilauge färbt sich nicht damit; das überschüssige Quecksilber lässt sich durch verdünnte Salpetersäure ausziehen. Bei 1 Th. Schwefel auf 5 Quecksilber ist nach 8 $\frac{1}{2}$ stündigem, und bei 1 Th. Schwefel auf 3 Quecksilber nach 6stündigem Reiben alles freie Quecksilber verschwunden. MÜNCK AF ROSENSCHÖLD (*Pogg.* 34, 453).

Der *Aethiops mineralis*, mineralische Mohr oder Quecksilbermohr, durch kaltes Zusammenreiben, gewöhnlich von gleichen Theilen Quecksilber und Schwefel, bis zur völligen Extinction erhalten, ist ein Gemenge von schwarzem Schwefelquecksilber und überschüssigem Schwefel. — Wird nicht sehr lange gerieben, nachdem die Quecksilberkügelchen dem Auge verschwunden sind, so ist noch fein vertheiltes Quecksilber beigemengt, welches sich dadurch erkennen lässt, dass es Gold beim Reiben amalgamirt, und dass es sich in kalter verdünnter Salpetersäure löst. — Reibt man gleiche Theile Quecksilber und Schwefel so lange zusammen, bis Salpetersäure kein Quecksilber mehr daraus aufnimmt, so lässt sich durch Schwefelkohlenstoff der überschüssige Schwefel ausziehen, so dass der schwarze Rückstand die Zusammensetzung des Zinnobers besitzt. C. G. MITSCHERLICH (*Pogg.* 16, 353).

Um das Reiben zu ersparen, kann man die Erschütterung durch die Sägemühle (III, 487) benutzen, doch ist, um ein schwarzes zartes Präparat zu erhalten, Zusatz von etwas Wasser nöthig; bei Anwendung trockner Ingredientien erhält man ein schwarzgraues körniges Pulver, welches zwar beim Reiben schwärzer wird, aber weniger dunkel. TH. MARTIUS.

Außerdem sind folgende Mittel empfohlen, um die Extinction zu beschleunigen: 1. Man erwärmt die Reibschale. LICHTENBAC. Bei zu starkem Erhitzen könnte auch etwas Zinnober entstehen. — 2. Man reibt 1 Th. Quecksilber, 1 Schwefel und 1 Zucker mit wenig Wasser, so dass ein Brei entsteht, in der Wärme zusammen, unter Ersetzung des verdunstenden Wassers, und wäscht nach völliger Extinction den Zucker aus. MONHEIM (*Repert.* 45, 273). — 3. Man reibt 1 Th. Quecksilber mit 1 Th. Schwefel unter Zusatz von  $\frac{1}{4}$  wässrigem Hydrothionammoniak, GRIEKE, oder von Hydrothionkall, welches nachher auszuwaschen ist, DESTOUCHES. Auch hier könnte sich etwas Zinnober (welcher keine medicinische Wirksamkeit besitzt) bilden. — Bereitet man den Mohr durch Zusammenschmelzen von Quecksilber und Schwefel, so ist das Verhältniss seiner Bestandtheile wegen Verdampfung von Schwefel unbestimmt, und er enthält viel Zinnober, welcher beim Kochen mit concentrirtem Kali zurückbleibt, während sich guter Aethiops ganz oder grobentheils löst.

Das schwarze Schwefelquecksilber geht sowohl bei der Sublimation, als beim Einwirken wässriger hydrothioniger Alkalien in rothes über. Es zeigt übrigens, so weit dieses bekannt ist, dieselben Zersetzungen, wie das rothe, nur noch leichter; so wird es durch erwärmte Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel gelöst.

*Unterschwefelsaure Alkalien* geben mit Quecksilberoxydsalzen einen weissen oder gelben Niederschlag, welcher nach H. ROSE eine Verbindung des angewandten Quecksilbersalzes mit Schwefelquecksilber ist. (III, 478.)

*Tiefchwefelsäure* gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelblichen Niederschlag, der durch überschüssige Säure schwarz wird, und mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weissen. FORDOS u. GÉLIS.

C. *Unterschwefelsaures Quecksilberoxydul*. — Die Lösung des frischgefällten Oxyduls in der wässrigen Säure liefert beim Abdampfen farblose undeutliche Krystalle. Die-

selben geben beim Erhitzen Quecksilber, schwefelsaures Quecksilberoxyd und freie Schwefelsäure; Kali scheidet aus ihnen Oxydul ab; kaltes Wasser löst sie schwierig, und heisses schwärzt sie; Salpetersäure löst sie leicht. RAMMELSBURG (*Pogg.* 59, 472).

	Krystallisirt.		RAMMELSBURG.
Hg <sup>2</sup> O	208	74,39	74,78
S <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	72	25,71	
Hg <sup>2</sup> O, S <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	280	100,00	

**D. Unterschwefelsaures Quecksilberoxyd?** — Digerirt man Quecksilberoxyd mit wässriger Unterschwefelsäure und dampft das Filtrat ab, so krystallisirt schwefelsaures Quecksilberoxydul, während Schwefelsäure gelöst bleibt [ $2\text{HgO} + \text{S}^2\text{O}^5 = \text{Hg}^2\text{O}, \text{SO}^3 + \text{SO}^3$ ]. Hat man bei der Digestion überschüssiges Quecksilberoxyd angewandt, so bleibt auf dem Filter ein gelbweißes Pulver, welches vielleicht basisch-unterschwefelsaures Quecksilberoxyd ist. Es zischt beim Erhitzen, und verwandelt sich zum Theil in Quecksilber und schwefelsaures Quecksilberoxydul. Kali scheidet aus ihm 80,84 Proc. Quecksilberoxyd ab. Salzsäure löst es mit Leichtigkeit. RAMMELSBURG (*Pogg.* 59, 479).

**E. Schwefelsaures Quecksilberoxydul.** — 1. Man erhitzt gelinde 1 Th. Quecksilber mit  $\frac{1}{2}$  bis 1 Th. Vitriolöl, bis etwas über die Hälfte desselben in festes Salz übergegangen ist, und befreit dieses vom übrigen Quecksilber und Vitriolöl durch Abgießen und Waschen mit wenig kaltem Wasser. Erhitzt man bis zur Trockne, so ist die Masse ein Gemeng von Oxyd- und Oxydul-Salz, und hält bei 2 Quecksilber auf 1 Vitriolöl noch viel Quecksilber beigemengt; das Oxydulsalz wird durch das erhitzte Vitriolöl allmählig zu Oxydsalz. — 2. Man reibt 18 Th. einfach-schwefelsaures Quecksilberoxyd mit 6 Wasser und 11 Quecksilber zusammen, welches unter Wärmeentwicklung aufgenommen wird. PLANCHE (*Ann. Chim.* 66, 168). — 3. Man fällt wässriges salpetersaures Quecksilberoxydul durch Schwefelsäure oder schwefelsaures Natron, und wäscht mit wenig kaltem Wasser. H. ROSE reibt das krystallisirte salpetersaure Quecksilberoxydul mit schwefelsaurem Natron zusammen, und zieht das salpetersaure Natron mit kaltem Wasser aus.

Weißes schweres Krystallmehl oder kleine Säulen. — Schmilzt bei schwachem Glühen, und entwickelt sogleich ein Gemenge von 103 Maafs schwefligsaurem Gas auf 97 M. Sauerstoffgas, während Quecksilber mit wenig schwefelsaurem Quecksilber und sehr wenig unzersetzter Schwefelsäure übergeht. GAY-LUSSAC (*N. Gehl.* 4, 469). — Wird durch längeres Kochen mit viel Wasser in sich lösendes saures schwefelsaures Quecksilberoxydul und in schmutziggelbes Pulver zersetzt, welches ein Gemenge von Quecksilber und drittel-schwefelsaurem Quecksilberoxyd ist. H. ROSE. — PROUST und DONOVAN hielten dieses gelbe Pulver für basisch-schwefelsaures Quecksilberoxydul. Nach KANE (*Ann. Chim. Phys.* 79, 278) erhält man bei der Behandlung mit kaltem oder kochendem Wasser kein basisches Salz. Das Salz löst sich in verdünnter Salpetersäure, und wird daraus durch verdünnte Schwefelsäure fast vollständig gefällt. WACKENRODER (*Ann. Pharm.* 41, 819). Es löst

sich reichlich in heissem Vitriolöl, aus dem es beim Erkalten zum Theil krystallisch niederfällt; ein anderer Theil wird durch Wasser gefällt.

			KANE.
3 Hg	200	80,65	80,80
O	8	3,92	3,18
SO <sub>3</sub>	40	16,13	16,02
<hr/>			
Hg <sup>2</sup> O, SO <sub>3</sub>	248	100,00	100,00

Das von KANE untersuchte Salz war durch doppelte Affinität nach (3) erhalten; es zeigte sich wasserfrei.

**F. Schwefelsaures Quecksilberoxyd. — a. Drittel. —**

*Mineralischer Turbith, Turpethum minerale.* — 1. Man behandelt das zerriebene einfachsaure Salz mit grösseren Mengen von Wasser, besonders von kochendem, welches den grösseren Theil der Säure, in Verbindung mit wenig Oxyd, entzieht. Bei zu kurzer Einwirkung des Wassers bleibt einfachsaures Salz beigemengt. — 2. Man fällt salpetersaures Quecksilberoxyd in der Hitze durch schwefelsaures Natron. 108 Th. Oxyd, in Salpetersäure gelöst, geben, mit Wasser verdünnt und mit schwefelsaurem Natron versetzt, erst beim Erwärmen einen Niederschlag, welcher 97,8 beträgt. GEISELER. — Durch Erhitzen von 108 Th. Oxyd mit 16,9 Vitriolöl und 540 Wasser erhält man eine pomeranzengelbe Masse, keinen eigentlichen Turbith. GEISELER. — Lebhaft citronengelbes Pulver, sich bei jedesmaligem Erhitzen rothfärbend, von 6,444 spec. Gew. WATTSON. — Wird durch Chlorgas in der Kälte sehr langsam zersetzt, auf ähnliche Weise, wie das Oxyd. PELLOUZE. Tritt an Kali alle Säure ab. DONOVAN. Löst sich in 2000 Th. kaltem, in 600 kochendem Wasser. FOURCROY (*Ann. Chim.* 10, 307).

			KANE (1).	R. PHIL- LIPS (1).	GEI- SELER (2).	BRAAMCAMP u. SIQ. O.
3 HgO	324	99,01	98,90	87,4	88,41	87,7
SO <sub>3</sub>	40	10,99	10,95	12,6	11,84	13,0
<hr/>						
3 HgO, SO <sub>3</sub>	364	100,00	99,85	100,0	99,75	99,7

**b. Einfach.** — 1. 1 Th. Quecksilber wird mit 1½ Vitriolöl his zur völligen Trockne erhitzt; man erhält unter Entwicklung schwefligsauren Gases (*Schema 23*) eine weisse, feste Masse. Wendet man auf 100 Th. Quecksilber blofs 98 Vitriolöl an, was der Berechnung entspricht, so bleibt der Masse [schwefelsaures Oxydul und] unverändertes Quecksilber beigemengt; bei 100 Th. Quecksilber auf 195 Vitriolöl verdampft nach der schwefligen Säure auch Quecksilber, und der Rückstand beträgt blofs 128 Th., da er doch 148 betragen müsste. [Er hält ebenfalls Oxydulsalz beigemengt.] Bei 100 Quecksilber auf 166 Vitriolöl bleiben 152 Th. [der Ueberschuss besteht wohl in beigemengtem Vitriolöl]. GEISELER (*N. Br. Arch.* 14, 115). [Mit der schwefligen Säure verdampft viel unzersetztes Vitriolöl. Reines schwefelsaures Oxyd löst sich völlig in concentrirter Salzsäure; ist ihm Oxydulsalz beigemengt, so bleibt ein weisser Rückstand, der nach dem Auswaschen mit Wasser durch Kalk geschwärzt wird.] — 2. Man dampft 108 Th. Quecksilberoxyd mit Wasser und mehr als 49 Th. Vitriolöl zur Trockne ab. 108 Th. Quecksilberoxyd, mit 48,6 Vitriolöl zusammengerieben, bilden unter Wärmeentwicklung

einen zusammengebackenen trocknen Klumpen, aussen weiß, innen gelb und roth; nach dem Zerreiben erhitzt, liefert er ein rothweißes Pulver; wird dieses mit überschüssigem Vitriolöl erhitzt, bis zu dessen Verdampfen, so bleiben 151,8 Th. Salz. 108 Th. Oxyd, mit 540 Wasser und 194,4 Vitriolöl erhitzt, lösen sich völlig und lassen nach hinreichendem Erhitzen 149 Th. Salz. **GRISLER.**

Weisse undurchsichtige Masse; färbt sich bei jedesmaligem Glühen erst gelb, dann roth. **MOHR.** — Zersetzt sich erst bei stärkerem Rothglühen in schweflige Säure, Quecksilber und schwefelsaures Quecksilberoxydul. In der Glasröhre zeigt sich zu oberst Quecksilbersublimat, darunter weißes schwefelsaures Quecksilberoxydul, und darunter, dem unzersetzt gebliebenen Salze zunächst, schwefelsaures Quecksilberoxyd. **MOHR.** — Entwickelt beim Erhitzen mit Kohle; unter Reduction des Quecksilbers, gleiche Maasse kohlenaures und schwefligsaures Gas. **GAY-LUSSAC** (*J. pr. Chem.* 11, 70).  $\text{HgO}, \text{SO}^3 + \text{C} = \text{Hg} + \text{SO}^2 + \text{CO}^2$ . — Beim Zusammenreiben mit wässrigem Hydriod erhält man sogleich Einfachiodquecksilber und freie Schwefelsäure. **MOHR.** — Das Salz zersetzt sich mit Kochsalz sowohl auf trockenem Wege, als auch auf nassem, **MIALHE**, in schwefelsaures Natron und Einfachchlorquecksilber. — Es absorhirt nicht in der Kälte, aber bei schwachem Erwärmen reichlich salzsaures Gas unter starker Wärmeentwicklung, durch welche ein Theil des gebildeten Einfachchlorquecksilbers sublimirt werden kann, und verwandelt sich in ein Gemenge von Einfachchlorquecksilber und Vitriolöl.  $\text{HgO}, \text{SO}^3 + \text{HCl} = \text{HgCl} + \text{HO}, \text{SO}^3$ . Die Masse riecht nicht nach Salzsäure, zischt beim Befeuchten mit Wasser, zieht dieses aus der Luft an, so dass sich die verdünnte Schwefelsäure abgießen lässt; nach dem Ausziehen der Schwefelsäure mit wenig kaltem Wasser bleibt Sublimat. Bei der Sublimation der Masse bleibt etwas, durch die Wirkung des Vitriolöls auf den Sublimat erst wieder erzeugtes, schwefelsaures Quecksilberoxyd. **MOHR.** Nach **KANE** (*Ann. Pharm.* 19, 5) absorhirt das trockne Salz unter Wärmeentwicklung, ohne alle Zersetzung,  $\frac{1}{4}$  At. salzsaures Gas, welches beim Erhitzen sogleich, beim Aussetzen an die Luft allmählig entweicht, und durch Wasser sogleich entzogen wird. Auch wässrige Salzsäure bildet mit trockenem schwefelsauren Quecksilberoxyd, unter starker Wärmeentwicklung und Freiwerden der Schwefelsäure, Einfachchlorquecksilber. **MOHR.** — Der Dampf der wasserfreien Blausäure wirkt nur auf das erhitzte Salz, und zersetzt dieses in Cyanquecksilber und freie Schwefelsäure; doch wird durch zu hohe Temperatur zugleich Quecksilber reducirt und schwefelsaures Quecksilberoxydul erzeugt. Wässrige Blausäure bildet unter Wärmeentwicklung ebenfalls eine Lösung von Cyanquecksilber und Schwefelsäure oder saurem schwefelsauren Quecksilberoxyd. Beim Kochen entwickelt sie Gas, und setzt schwefelsaures Quecksilberoxydul als weißes Pulver ab, während noch schwefelsaures Quecksilberoxyd gelöst bleibt. **MOHR** (*Ann. Pharm.* 31, 190). — Durch Wasser wird das einfachsaure Salz in Turbith und in eine Lösung des sauren Salzes zersetzt. 100 Th. einfachsaures Salz liefern bei der Behandlung mit viel kaltem Wasser 70,55 Turbith; beim Kochen noch 4,8 weiter, zusammen 74,75 Th.; bei Anwendung von weniger Wasser erhält man 77,5 Th. Turbith. Bei langem



Kochen mit Wasser erhält man 71,09 Th. Turbith und eine Lösung, welche 10,11 Th. Quecksilberoxyd auf 19,08 Schwefelsäure hält [ungefähr 1 At. Oxyd auf 5 At. Säure]. R. PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 10, 206). GEISELER erhielt beim Kochen des einfachsauren Salzes mit Wasser bloß 68 Proc. Turbith.

			KANE.
HgO	109	72,97	72,98
SO <sub>3</sub>	40	27,03	27,02
HgO, SO <sub>3</sub>	148	100,00	100,00

c. *Saures.* — 108 Th. [1 At.] Quecksilberoxyd, mit Wasser erhitzt, brauchen 195 Th. [4 At.] Vitriolöl zur völligen Lösung. GEISELER. Nach dem oben angeführten Versuch von PHILLIPS kommen auf 1 At. Oxyd 5 At. verdünnte Schwefelsäure. Die Lösung liefert beim Abdampfen, nicht weiter untersuchte, Krystalle.

G. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelquecksilber.* — Hydrothiocarbonsaures Ammoniak gibt mit Quecksilberoxydsalzen einen gelben Niederschlag, welcher in einigen Stunden unter Ausscheidung des Schwefelkohlenstoffs orange, dann grauschwarz wird, und welcher, schnell im Vacuum getrocknet, beim Erhitzen in Schwefelkohlenstoff und Zinnober zerfällt. ZEISE. BERZELIUS erhielt mit Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium und einem Quecksilberoxydsalze einen schwarzen Niederschlag, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich, schon beim Trocknen unter Verlust des Schwefelkohlenstoffs in schwarzes Schwefelquecksilber übergehend.

H. *Einfachschwefelphosphor-Schwefelquecksilber.* — *Quecksilbersubstulphosphit.* — a. *Halbsaures.* — 2HgS, PS. — Man erhitzt die Verbindung I in einer Retorte. Zuerst sublimirt sich K, während eine dunkle Masse bleibt, welche sich bei stärkerer Hitze ebenfalls völlig als 2HgS, PS sublimirt. Dieses bildet glänzende Krystalle, heller roth, als Zinnober, von pomeranzengelbem Pulver. BERZELIUS.

b. *Einfachsaures.* — HgS, PS. — Feingeriebener Zinnober, im Kugelapparat (III, 25) mit Einfachschwefelphosphor erhitzt, nimmt ihn unter schwacher Wärmeentwicklung auf. Der überschüssige Einfachschwefelphosphor wird in einem Strom von Wasserstoffgas fortdestillirt; bei zu starkem Erhitzen scheiden sich Quecksilberkügelchen aus. — *Zusammengebackene*, schmutzige, rothe Masse, von brandgelbem Pulver. Färbt sich an der Luft fast schwarz, und gibt dann ein schwarzgraues Pulver. BERZELIUS (*Ann. Pharm.* 46, 256). Die Zersetzungen durch Erhitzung s. u.

I. *Dreifachschwefelphosphor-Schwefelquecksilber.* — 2HgS, PS<sub>2</sub>. — *Quecksilbersulphosphit.* — Bleibt bei längerem Erhitzen von HgS, PS in einer Retorte, bei einer höchstens bis zum Siedpunkt des Schwefels steigenden Hitze, wobei sich eine schwarze, vorzüglich aus Quecksilberkügelchen bestehende Masse sublimirt, als ein gelbweißer Körper. Derselbe zerfällt, bis zur Verflüchtigung erhitzt, in H, a und in

**K.**  $2(\text{HgS}, \text{PS}^3) = 3\text{HgS}, \text{PS} + 3\text{HgS}, \text{PS}^5$ . **BERZELIUS** (*Ann. Pharm.* 46, 265).

**K. Fünffachschwefelphosphor-Schwefelquecksilber.** —  $2\text{HgS}, \text{PS}^5$ . — *Quecksilbersulfophosphat.* — Man sublimirt in einer Retorte  $\text{HgS}, \text{PS}$  bei einer stärkeren Hitze, als in welcher sich I erzeugt. Zuerst setzt sich in den vorderen Theil des verstopften, warmgehaltenen Retortenhalses Quecksilber; hierauf sublimirt sich K als eine durch und durch krystallische Masse, und zum Theil in feinen, sehr glänzenden, durchsichtigen, blassgelben Nadeln. — 2. Durch Erhitzen von I, wobei es sich vor der Verbindung H, a sublimirt. **BERZELIUS** (*Ann. Pharm.* 46, 279).

**L. Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Phosphorquecksilber.** — In wässrigem sauren schwefelsauren Quecksilberoxyd erzeugt durchgeleitetes Phosphorwasserstoffgas einen gelben, bald rein weiss werdenden, schweren Niederschlag, welcher mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fließpapier gepresst, dann im Vacuum über Vitriolöl getrocknet wird. — Nach dem Trocknen gelb, wird es an der Luft durch Anziehung von Wasser wieder weiss. Es entwickelt beim Erhitzen in einer Retorte unter geringem Prasseln viel schwefelsaures Gas, hierauf Quecksilberdampf, dann Schwefelsäuredampf, und lässt geschmolzenes Phosphorsäurehydrat. Es löst sich völlig in Salpetersalzsäure. **H. ROSE** (*Pogg.* 40, 75).

			<b>H. ROSE.</b>
9 Hg	900	76,57	76,25
P	31,4	2,87	2,31
4 SO <sup>3</sup>	160	13,61	13,19
6 O	48	4,09	
4 HO	36	3,06	
<hr/>		1175,4	100,00

$\text{Hg}^3\text{P} + 2(3\text{HgO}, 2\text{SO}^3) + 4\text{Aq}$ . — Also Verbindung von Drittelphosphor-quecksilber mit dem für sich nicht bekannten  $\frac{2}{3}$ schwefelsauren Quecksilberoxyd. **H. ROSE.** **HOPKINS** (*Sill. amer. J.* 18, 364) will das  $\frac{2}{3}$ saure Salz für sich erhalten haben.

**M. Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Schwefelquecksilber.** — Man leitet durch wässriges saures schwefelsaures Quecksilberoxyd eine ungenügende Menge von Hydrothiongas. Der weisse Niederschlag wird beim Waschen gelblich. **H. ROSE.**

#### Quecksilber und Selen.

**A. Selen-Quecksilber.** — Beide Stoffe vereinigen sich beim Erhitzen ohne Lichtentwicklung. — a. Wendet man überschüssiges Quecksilber an, und destillirt das unverbundene ab, so bleibt eine feste, zianweisse Verbindung, welche sich in der Hitze, ohne zuvor zu schmelzen, in metallglänzenden Blättern sublimirt. — b. Beim Erhitzen des Quecksilbers mit überschüssigem Selen sublimirt sich zuerst Selen,

dann eine graue, minder deutlich krystallische Materie, die entweder ein Selenquecksilber im Maximum ist, oder ein Gemenge von a und Selen; zuletzt sublimirt sich a. — Das Selenquecksilber löst sich leicht in kalter Salpetersalzsäure als selenigsaures Quecksilberoxyd; es wird nur durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure in selenigsaures Quecksilberoxydul zersetzt, was sich als ein weißes Pulver darstellt, während etwas selenige Säure in der Salpetersäure gelöst ist. **BERZELIUS.**

**B. Selenigsaures Quecksilberoxydul.** — Die selenige Säure und die selenigsauren Alkalien fällen das salpetersaure Quecksilberoxydul. — Weißes Pulver; schmilzt in der Wärme zu einer dunkelbraunen Materie, die beim Erkalten citronengelb wird; kocht bei stärkerer Hitze und geht in braunen Tropfen über, die beim Erkalten bernsteingelb und meistens durchsichtig werden. Verwandelt sich mit Salzsäure in salzsaures Quecksilberoxyd, während die selenige Säure theils zu rothem Selen reducirt ist, theils in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Tritt an wässriges Kali alle Säure ab. Weder in Wasser, noch in wässriger seleniger Säure löslich. **BERZELIUS.**

**C. Selenigsaures Quecksilberoxyd. — a. Einfach.** — Durch doppelte Affinität, oder durch Zusammenbringen des Quecksilberoxyds mit wässriger seleniger Säure. — Weißes Pulver, nicht oder sehr wenig in Wasser löslich.

**b. Doppelt.** — Man fügt zu wässriger seleniger Säure so lange Quecksilberoxyd, bis sich einfachsaures Salz abscheiden will, filtrirt und dampft ab. Grofse, der Länge nach gereifte Säulen, vom Geschmacke des Sublimats; viel Wasser haltend. Das krystallisirte Salz schmilzt in der Hitze in seinem Krystallwasser, wird nach dessen Verlust fest, und sublimirt sich endlich unverändert. Leicht in Wasser, sehr wenig in Weingeist löslich; die wässrige Lösung wird nicht durch Ammoniak und sehr wenig durch kohlensaure Alkalien gefällt; auch Kali schlägt daraus nur einen Theil des Oxyds nieder; schweflige Säure fällt weißes selenigsaures Quecksilberoxydul, welches bald durch reducirtes Selen scharlachroth wird. **BERZELIUS.**

**D. Schwefelquecksilber-Selenquecksilber.** — Derb, könig, milde, schwärzlich-bleigrau ins Stahlgrau, dem Fahlerz ähnlich; von schwarzem Pulver. Lässt sich vollständig, als schwarzes Krystallmehl, sublimiren. Gibt beim Glühen mit kohlensaurem Natron Quecksilber. Brennt mit blauer Flamme. Schmilzt auf der Kohle sogleich, verbreitet weiße, zuerst nach schwefliger Säure, dann nach Selen riechende Dämpfe, und gibt auf der Kohle einen grauweißen Beschlag, welcher bei fortgesetztem Blasen zu weißem krystallischen selenigsauren Quecksilberoxyd wird. Färbt Borax eisbroth. Wird durch Chlorgas nicht in der Kälte, leicht in der Wärme in Chlorschwefel, Chlorselen und Chlorquecksilber zersetzt. Wird von Salzsäure und selbst von erhitzter Salpetersäure nicht, oder wenig angegriffen, schnell schon von kalter Salpetersalzsäure, unter Abscheidung cochenillrother Flocken

von Schwefel selenium, die beim Erhitzen zu Tropfen zusammenschmelzen. KENSTEN (*Kunst. Arch.* 14, 187), H. ROSK (*Pogg* 46, 315).

H. ROSK (aus Mexico).

5 Hg	500	82,78	81,88
Se	40	6,62	6,49
4 S	64	10,60	10,30
<hr/>			
HgSe + 4HgS	604	100,00	98,12

### Quecksilber und Iod.

#### A. Halb-Iod-Quecksilber. — Protoiodure de Mercure. —

**Darstellung.** 1. Man reibt 2 At. Quecksilber mit 1 At. Iod zusammen, am besten unter Befeuchten mit etwas Weingeist. — 200 Th. Quecksilber, mit 126 Iod zusammengerieben, geben ein röthliches Gemenge, welches bei Zusatz von etwas Weingeist (welcher das Iod löst, und aufs Quecksilber überträgt) unter baldigem Verschwinden des Quecksilbers und Iods gelblich wird. BERTHELOT (*J. Pharm.* 17, 456). — Selbst wenn man auf 200 Th. Quecksilber nur 124 Iod nimmt, und mit etwas Weingeist reibt, hält das grüngelbe Gemisch etwas Einfachiodquecksilber, durch heißen Weingeist auszusiehen. Reibt man 200 Th. Quecksilber bloß mit 100 Iod zusammen, so erhält man ein dunkleres, grasgrünes Iodquecksilber. MIALHE (*N. J. Pharm.* 4, 36). Selbst aus dem mit 200 Th. Quecksilber und 100 Iod bereiteten Präparat zieht kochender Weingeist etwas Einfachiodquecksilber aus, doch weniger. SOUBRIAN (ebendas.). — Fügt man statt des Weingeistes Wasser hinzu, so erfolgt die Verbindung in der Kälte langsam, in der Wärme schnell, zu einem braunrothen Pulver, welches dann beim Reiben mit Weingeist bald gelbgrün wird. Reibt man 200 Th. Quecksilber mit 125 Th. etwas feuchtem Iod ohne weiteren Zusatz zusammen, so erhitzt sich das Gemenge in Folge der eintretenden Verbindung, so dass die Masse unter Entwicklung von Ioddämpfen in Fluss kommt und dann zu einer braunrothen Schlacke erstarrt, welche für sich schwer zu zerreiben, aber bei Weingeistzusatz bald in ein gelbgrünes Pulver zu verwandeln ist. SILBER (*N. Dr. Arch.* 28, 62). — 2. Man reibt 1 At. Einfachiodquecksilber mit 1 At. Quecksilber zusammen. — BERTHELOT empfiehlt 226 Th. Einfachiodquecksilber auf 100,6 Th. Quecksilber, unter Zusatz von etwas Weingeist. — 3. Man zersetzt salpetersaures Quecksilberoxydul oder besser Halbchlorquecksilber oder essigsaures Quecksilberoxydul durch Hydriod oder besser durch Iodkalium. —  $\text{Hg}^2\text{O}, \text{NO}^5 + \text{KJ} = \text{Hg}^2\text{J} + \text{KO}, \text{NO}^5$ . — Da das salpetersaure Quecksilberoxydul nur durch Vermittlung von etwas überschüssiger Säure in Wasser löslich ist, und dieser Ueberschuss unverbunden bleibt, falls nicht das Iodkalium etwas Kali oder kohlensaures Kali beigemengt enthält, so verwandelt derselbe, wenn man nicht schnell Altrirt, durch Oxydation einen Theil des Halbiiodquecksilbers in Einfachiodquecksilber, durch dessen Beimischung die grüne Farbe des Niederschlags in die gelbe übergeführt wird. Dieses tritt in noch höherem Grade bei Anwendung von Hydriod ein, durch welches sämtliche Salpetersäure in Freiheit gesetzt wird. Auch hält das salpetersaure Quecksilberoxydul häufig etwas Oxydsalz beigemischt, aus welchem Einfachiodquecksilber gefällt wird. Die Flüssigkeiten sind in richtigem Verhältnisse zu mischen, weil ein Ueberschuss des Iodkaliums einen Theil des gefällten Halbiiodquecksilbers in sich lösendes Einfachiodquecksilber und in metallisches Quecksilber zersetzt, welches dem Niederschlage beigemengt bleibt; aber ein geringer Ueberschuss des Iodkaliums ist dienlich, um das durch die Salpetersäure erzeugte Einfachiodquecksilber

Gmelin, Chemie B. III.

32

zu lösen, und dadurch die gelbe Farbe des Niederschlags wieder in Grün überzuführen. INGLIS, N. E. HENRY (*J. Pharm.* 13, 410), BERTHEMOT, P. BOULLAY. — Halbchlorquecksilber gibt beim Zusammenreiben mit wässrigem Iodkalium rein grünes Halbidquecksilber. INGLIS (*Phil. Mag. J.* 8, 17).  $\text{Hg}^2\text{Cl} + \text{KJ} = \text{Hg}^2\text{J} + \text{KCl}$ . — Belde Verbindungen müssen genau in stöchiometrischem Verhältnisse von 235,4 Th.  $\text{Hg}^2\text{Cl}$  und 165,2 KJ angewandt werden, da ein Ueberschuss von Kalomel unzersetzt und dem Halbidquecksilber beigemengt bleibt, und ein Ueberschuss von Iodkalium metallisches Quecksilber ausscheidet. — Die Lösung des essigsauren Quecksilberoxyduls in kaltem Wasser gibt mit Iodkalium den grünen Niederschlag des reinen Halbidquecksilbers, P. BOULLAY; aber das essigsaure Quecksilberoxydul ist nur sparsam in kaltem Wasser löslich, und in heissem löst es sich zum Theil als Oxydsalz unter Abscheidung von Quecksilber. Man muss daher krystallisirtes essigsaures Quecksilberoxydul mit wässrigem Iodkalium kalt zusammenreiben, wobei man zuerst grünschwarzes, dann schön gelbgrünes Pulver erhält, dem jedoch leicht unzersetztes essigsaures Quecksilberoxydul beigemengt bleibt, was sich nicht wohl durch kaltes Wasser ausziehen lässt, und durch heisses nur unter Ausscheidung metallischen Quecksilbers, welches sich dem Iodquecksilber beimengt. BERTHEMOT. [Wenn man genau 259 Th. (1 At.) essigsaures Quecksilberoxydul auf 165,2 Th. (1 At.) Iodkalium anwendet, und hinreichend lange einwirken lässt, so ist diese Beimengung von essigsaurem Quecksilberoxydul wohl nicht zu befürchten.] — Statt des Iodkalliums wird auch Einfachiod Eisen zur Darstellung des Halbidquecksilbers empfohlen. — Der auf eine dieser Weisen erhaltene grüne Niederschlag wird mit heissem Wasser gewaschen und im Schatten getrocknet.

**Eigenschaften.** Grünes Pulver, INGLIS; nach BOULLAY dunkelgrün, nach BERTHEMOT gelbgrün. Spec. Gew. des scharf getrockneten Pulvers 7,6445 KARSTEN, 7,75 BOULLAY.

2 Hg	200	61,35
J	126	98,65
Hg <sup>2</sup> J	326	100,00

Das Halbidquecksilber färbt sich im Lichte dunkelgrün und schwarz. Die Verdunkelung erfolgt bloß bei feuchtem Halbidquecksilber, und es entwickelt sich dabei kein Iod, sondern Hydriod; also mengt sich vielleicht Quecksilberoxydul bei. ARTUS (*J. pr. Chem.* 8, 63). Es zerfällt in lufthaltigen Gefässen, auch wenn sie kein Licht durchlassen, in einigen Wochen in Quecksilber und Einfachiodquecksilber, welches dendritische Auswüchse macht; unter Wasser erfolgt die Zersetzung nicht. INGLIS. — Es zerfällt bei der Sublimation in metallisches Quecksilber, welches sich oben ansetzt, und in ein darunter befindliches grüngelbes Sublimat, welches  $\text{Hg}^4\text{J}^2$  ist. LABOURÉ (*N. J. Pharm.* 4, 329). — Es färbt sich unter salzsaurem Zinnoxidul allmählig grünschwarz, dann schwarz, dann, durch sich dem schwarzen Pulver reichlich beimengendes Zinnoxid, schiefergrau. LABOURÉ. — Es löst sich in Ammoniak, einen grauen Rückstand [von Quecksilber?] lassend. WITTSTEIN (*Repert.* 63, 322). — Es zerfällt mit wässrigem Hydriod oder Iodkalium in sich lösendes Einfachiodquecksilber und zurückbleibendes Quecksilber. Eben so wirken in der Siedhitze wässriges Iod-Natrium, -Baryum, -Calcium, -Magnium und -Zink. P. BOULLAY, LABOURÉ. Auch kochende Salzsäure zeigt diese Wirkung, doch sehr langsam, und sie muss dabei oft erneuert werden. BOULLAY. — Auch die

kochende Lösung von Salmiak oder Kochsalz nimmt, unter Abscheidung von Quecksilber, ein wenig Einfachiodquecksilber auf. BOULLAY. Dieses löst sich als Einfachchlorquecksilber. MIALHE. Das Halbiiodquecksilber löst sich in mehr als 2375 Th. Wasser, SALADIN (*J. Chim. méd.* 7, 530); nicht in Weingeist.

**B. Dreiviertel-Iodquecksilber.** — Diese gelbe Verbindung wurde früher von GAY-LUSSAC, COLIN u. A. für Halbiiodquecksilber genommen, bis INGLIS, BOULLAY u. A. zeigten, dass sie reicher an Iod sei. — 1. Man fällt salpetersaure Quecksilberoxydullösung durch Hydriod oder Iodkalium, und sammelt den Niederschlag erst dann auf dem Filter, wenn seine grüne Farbe in die gelbe übergegangen ist. — 2. Man löst in wässrigem Iodkalium halb so viel Iod auf, als es enthält, und fällt damit das salpetersaure Quecksilberoxydul. Zuerst fällt rothes Iodquecksilber nieder, aber beim Schütteln wird es gelb. Hat man zuviel iodhaltendes Iodkalium zugefügt, so bleibt Einfachiodquecksilber beigemengt, welches sich jedoch durch Weingeist leicht entziehen lässt. P. BOULLAY.

Gelbes Pulver, welches bei jedesmaligem Erhitzen roth wird. COLIN. Lässt sich schmelzen, und bei rasch angebrachter Hitze unzersetzt sublimiren. COLIN. Färbt sich in der Hitze dunkelkarminroth, und sublimirt sich dann in dunkelkarminrothen Krystallen, welche beim Erkalten wieder gelb werden. INGLIS.

			BOULLAY.
4 Hg	400	51,41	51,9
3 J	378	48,59	48,1
Hg <sup>4</sup> J <sup>3</sup>	778	100,00	100,0

Es färbt sich am Lichte dunkel und grünlich. COLIN, INGLIS. Dem Lichte unter Wasser dargeboten, bildet es einige kleine Würfel von Einfachiodquecksilber. Im Dunkeln bleibt es unzersetzt. INGLIS. — Wässriges Hydriod und die wässrigen Verbindungen des Iods mit den Metallen der Alkalien, mit Magnium oder Zink, verwandeln es unter Aufnahme von Einfachiodquecksilber zuerst in grünes Halbiiodquecksilber, welches dann unter Abscheidung von Quecksilber gelöst wird. BOULLAY. Weingeist entzieht der gelben Verbindung kein Einfachiodquecksilber, ein Beweis, dass sie kein bloßes Gemenge von Halb- und Einfach-Iodquecksilber ist. BOULLAY.

**C. Einfach-Iodquecksilber.** — *Dentoiodure de Mercure.* — DEL RIO (*Schw.* 51, 253) vermuthet, es in Mexico natürlich gefunden zu haben, dem Zinnober ähnlich, doch von lichterem Strich. — Es dient unter dem Namen: *Scarlett* als prächtige Wasserfarbe, die jedoch am Lichte höchst vergänglich ist, und zugleich die Farbe des beigemengten Zinnobers zerstört. Dient auch in der Kattendruckererei.

**Bildung.** 1. Beim Zusammenreiben von 1 At. Quecksilber mit 1 Iod. — 2. Beim Fällen eines Quecksilberoxydsalzes durch Hydriod oder ein gelöstes Iodmetall, wie Iodkalium oder Iodeisen. —  $\text{HgO}, \text{NO}^5 + \text{KJ} = \text{HgJ} + \text{KO}, \text{NO}^5$ ; oder  $\text{HgCl} + \text{HJ} = \text{HgJ} + \text{HCl}$ . — 3. Beim Reiben von Iod mit Quecksilberoxydul und Wasser, oder mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung, unter gleichzeitiger Bildung von Quecksilberoxyd; oder von

salpetersaurem Quecksilberoxyd. VAUQUELIN.  $\text{Hg}_2\text{O} + \text{J} = \text{HgJ} + \text{HgO}$ .

— 4. Beim Reiben von Iod mit Quecksilberoxyd und Wasser, unter Entwicklung vieler [Sauerstoff-] Gasblasen. VAUQUELIN. Dagegen erhielt RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 182) beim Kochen von Quecksilberoxyd mit Iod und Wasser neben dem Iodquecksilber eine Lösung von iodsäurem Quecksilberoxyd. — 5. Beim Reiben von Iod mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, wobei sich kein Gas entwickelt, und ein blasser rothes, Sauerstoff haltiges Präparat bildet. VAUQUELIN. Wahrscheinlich mengt sich hierbei dem Iodquecksilber iodsäures Quecksilberoxyd bei:  $6(\text{HgO}, \text{NO}^5) + 6\text{J} = 5\text{HgJ} + \text{HgO}, \text{JO}^5 + 6\text{NO}^5$ . — 6. Beim Reiben von Iod mit Halblechlorquecksilber und Wasser, welches Einfachchlorquecksilber aufnimmt. LANDERER. — 7. Beim Reiben von Iod mit Cyanquecksilber, unter gleichzeitiger Bildung von Iodcyan. — 8. Beim Zusammenbringen des Halbiodequecksilbers mit Iod, oder dessen weingeistiger Lösung. — 9. Beim Zusammenreiben und Erwärmen desselben mit Dreifachiodarsen und Wasser, unter Reduction von Arsen. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 27, 744).

**Darstellung.** 1. Man reibt 1 At. Quecksilber mit 1 At. Iod unter Befeuchten mit Wasser oder Weingeist zusammen. 100 Th. Quecksilber, mit 124,7 Iod unter öfterem Beträpfeln mit sehr wenig Weingeist zusammengerieben (bei zu viel Weingeist geht die Verbindung mit einer bis zum Schmelzen der Masse und Verdampfen von Iod steigenden Wärmeentwicklung vor sich), liefern ein nicht so schön rothes Gemisch wie nach (2). BERTHELOT (*J. Pharm.* 17, 456). — 2. Man fällt wässriges salpetersaures Quecksilberoxyd oder Einfachchlorquecksilber durch Hydrüd, Iodkalium oder Einfachiod Eisen, und wäscht den Niederschlag mit Wasser. Wenn nicht das richtige Verhältniss getroffen ist, so bleibt ein Theil des Iodquecksilbers im überschüssigen Quecksilberoxydsalz oder im überschüssigen Iodkalium gelöst. BOULLAY.

**Eigenschaften.** Das Einfach-Iodquecksilber ist dimorph, je nach der Temperatur.

a. **Roths.** Wird nach den beiden so eben angegebenen Darstellungsweisen als scharlachrothes Pulver erhalten. Löst man dieses in kochendem mäßig verdünnten Iodkalium bis zur Sättigung und lässt erkalten, BOULLAY, MITSCHERLICH, oder in kochendem wässrigen Iodzink und verdunstet im Vacuum, INGLIS, oder löst man Iod unter anhaltendem Kochen und Ersetzen des Wassers in salpetersaurer Quecksilberoxydlösung bis zur Sättigung und lässt erkalten, PREUSS, so liefert es deutliche Krystalle. — Xsystem viergliedrig. Spitzes Quadratoktaeder *Fig.* 21, jedoch stets entscheltelt.  $\phi : \phi' = 141^\circ$ ;  $p : c = 109^\circ 30'$ . MITSCHERLICH (*Pogg.* 28, 117). Die von BOULLAY und INGLIS beobachteten Würfel und Säulen sind hiernach als verschieden lange quadratische Säulen zu betrachten. — **Spec. Gew.** 6,2009 KARSTEN, 6,320 BOULLAY. — Schmilzt leicht zu einer dunkelbernsteingelben Flüssigkeit, WABINGTON, welche beim Erkalten zu einer gelben Krystallmasse erstarrt, in welcher das Iodquecksilber den Zustand von b angenommen hat; dieselbe wird bei noch weiterem Erkalten lebhaft roth, nicht

allmählig, sondern plötzlich, ruckweise; einzelne Krystalle, welche auch bei völligem Erkalten gelb geblieben sind, röthen sich sogleich beim Berühren mit den Fingern, oder beim Erschüttern des Papiers, worauf sie liegen. **MITSCHERLICH.** Nach **MATHER** (*Sill. amer. J.* 27, 263) wird die geschmolzene Masse beim Erstarren erst roth, dann gelb, und bleibt so, röthet sich aber sogleich mit Kalilauge. — Es lässt sich leicht ohne Zersetzung verdampfen und sublimirt sich in gelben Krystallen b; bei sehr vorsichtigem Erwärmen sublimiren sich aufer den gelben Krystallen auch rothe quadratische Oktaeder. **WARINGTON.**

**b. Gelbes.** Entsteht durch Schmelzung und Abkühlung, oder durch Sublimation von a; schon durch eine Wärme, bei welcher die Krystalle weder schmelzen noch verdampfen, gehen sie plötzlich in die gelbe Modification über. **MITSCHERLICH.** Auch bei der Fällung der Quecksilberoxydsalze durch Iodkalium fällt zuerst ein blassgelbes Pulver von b nieder, welches dann in das scharlachrothe von a übergeht. Unter dem Mikroskop bemerkt man, bei Anwendung von Einfachchlorquecksilber, zuerst rhombische Blättchen, bei durchfallendem Licht farblos, bei auffallendem gelb, welche unter Abstumpfung ihrer Ecken und Kanten, wie wenn eine Auflösung statt fände, immer kleiner werden und verschwinden, während an ihrer Stelle rothe Quadratoktaeder entstehen. **WARINGTON.** (*Phil. Mag. J.* 21, 192.) Krystallsystem 2 u. 2gliedrig. Fig. 61;  $u' : u = 114^\circ$ . **MITSCHERLICH.** Die Säulen zu Tafeln verkürzt. (Nach **FRANKENHEIM** 2- u. 1gliedrig.) Citronengelb. Die gelben Krystalle gehen bei gewöhnlicher Temperatur durch geringe Veranlassungen in den rothen Zustand zurück. Vgl. die (1, 95) zusammengestellten Beobachtungen von **HAYES** und **FRANKENHEIM**. Beobachtet man ein rhombisches Blättchen während des Rothwerdens unter dem Mikroskope, so bemerkt man, wie die rothe Färbung ruckweise fortschreitet und jedesmal entweder durch eine mit einer Seitenfläche oder mit einer Diagonale parallele Linie begrenzt wird. **WARINGTON.** (*Phil. Mag. J.* 21, 192.)

	Maass.		Spec. Gew.	
Hg	100	44,25	Quecksilberdampf	1 6,9800
J	126	55,75	Ioddampf	1 8,7356
HgJ	226	100,00	Iodquecksilberdampf	1 15,6656

**Kalium** entzieht dem Iodquecksilber beim Zusammenreiben unter Feuerentwicklung das Iod. **RAMMELSBURG** (*Pogg.* 48, 180). Auch viele schwere Metalle entziehen für sich oder neben Wasser einwirkend alles Iod, oder die Hälfte; das sich bildende Iodmetall vereinigt sich bisweilen mit einem Theil des Iodquecksilbers zu einem Iodsalze. — Beim Erwärmen und Zusammenreiben des Iodquecksilbers mit verschiedenen Metallen und Wasser erhält man folgendes: **Zink:** lebhafte Wärmeentwicklung, wässriges Iodzink und Zinkamalgame. — **Kadmium:** Zersetzung unter Bildung von Iod-Quecksilberkadmium. — **Zinn:** Die Zersetzung erfolgt langsam; nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen ist Zinnamalgame gebildet und Zinnoxid (wegen Luftzutritt) niedergefallen, aber die Flüssigkeit hält aufer Einfachiodzinn noch unzersetztes Iodquecksilber. — **Eisen:** Unter schwacher Wärmeentwicklung erhält man zuerst Halbiiodquecksilber, dann besonders beim Erwärmen Metall, und in der Flüssigkeit Einfachiodeisen, nebst noch etwas unzersetztem Iodquecksilber. — **Kupfer:** Zuerst Halbiiodquecksilber, nach längerem Kochen Quecksilber, neben Halbiiodkupfer. — **Blei oder Silber:**



Halbiodquecksilber und Iodblei oder Iodsilber. — *Wismuth* oder *Antimon*, fein gepulvert mit Wasser gekocht: die Flüssigkeit hält saures Hydriod-Wismuthoxyd oder -Antimonoxyd mit etwas Iodquecksilber. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 14, 610). — Unter wässrigem Einfachchlorzinn wird das Einfachiodquecksilber unter immer weiter gehendem Iodverlust gelbroth, dann gelb, ( $\text{Hg}^2\text{J}^2$ ), dann grüngelb, dann grün ( $\text{Hg}^2\text{J}$ ), und endlich zu einem Gemenge von Quecksilber und von Zinnoxid. LABOURÉ. — Das Iodquecksilber liefert mit wässrigem Ammoniak ein braunes Pulver und eine gelbe Flüssigkeit, welche schneeweiße Flocken absetzt. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 8, 481); es wird unter Ammoniak weiß, dann beim Erhitzen braunroth. WITTSTEIN (*Repert.* 68, 322). — Fixe Alkalien scheiden auf nassem Wege aus dem Iodquecksilber Quecksilberoxyd ab (oder bei größerer Verdünnung Quecksilberoxyd-Iodquecksilber, RAMMELSBERG), und bilden eine lösliche Verbindung von Iodquecksilber mit Iodalkalimetall. — Beim Kochen mit wässrigem Kali bildet sich unter Absondernng von Quecksilberoxyd eine gelbliche Lösung von Iodquecksilber und Iodkalium [ $4\text{HgJ} + \text{KO} = \text{HgO} + \text{KJ}, 3\text{HgJ}$ ], welche beim Erkalten zuerst  $\text{HgJ}$  anschießen lässt, hierauf grüngelbe Nadeln von  $\text{KJ}, 2\text{HgJ}$ . Weingeistiges Kali wirkt eben so, nur noch leichter. Auch Natron, Baryt und Strontian verhalten sich ähnlich, und liefern ebenfalls Iodsalze. Auch Kalk, beim Kochen mit Weingeist, während er bei Anwendung von Wasser nicht zersetzt. Eben so zersetzt kohlsäures Kali oder Natron das Iodquecksilber nicht beim Kochen mit Wasser, aber beim Kochen mit Weingeist; dieser scheint durch seine lösende Kraft die Wirkung zu begünstigen. Bittererde, kohlsäure Bittererde und Alaunerde wirken auf nassem Wege nicht zersetzend. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 14, 186). — Das Iodquecksilber löst sich in wässrigem Chlorkalk beim Erhitzen, und setzt bei anfangendem Kochen basisch überiodsauren Kalk als weiße Gallerte ab, während die Lösung Einfachchlorquecksilber hält. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 182). — Leitet man Chlorgas durch Wasser, worin Iodquecksilber vertheilt ist, so entsteht eine lebhaft gelbe Lösung von Einfachchlorquecksilber und Dreifachchloriod. FILHOL.

Das Einfachiodquecksilber löst sich sehr wenig in Wasser. Die Lösung, freiwillig verdunstet, setzt bräunliche mikroskopische spitzige sechsige Krystalle und stumpfe Rhomboeder ab, wohl von Quecksilberoxyd. SALADIN (*J. Chim. med.* 7, 580). — Es löst sich in vielen wässrigen Säuren, namentlich in Hydriod und Salzsäure. Auch in vielen Ammoniaksalzen und in wässrigem Chlorkalium. Es löst sich völlig in heissem wässrigem kohlsäuren oder schwefelsäuren Ammoniak und schon in kaltem salz- oder bernsteinsäuren, WITTSTEIN; auch in kaltem salpetersäuren, BERTH. Die Lösung in heissem Salmiaklösung setzt beim Erkalten einen Theil des Iodquecksilbers in Nadeln ab, das übrige bei der Verdünnung mit Wasser. Beim Kochen mit Salmiak und Weingeist erhält man eine Lösung, die beim Erkalten nichts absetzt, aber beim Verdunsten Krystalle von Iodquecksilber liefert, und durch Wasser gefällt wird. BÖTTGER. — 226 Th. (1 At.) Iodquecksilber lösen sich in einer heißen gesättigten wässrigen Lösung von 387 Th. (5 At.;  $5 \cdot 74,8 = 373$ ) Chlorkalium; beim Erkalten der Lösung (welche durch Wasser gelb gefüllt wird) schießt das meiste Iodquecksilber an in anfangs gelben Krystallen, die bald roth werden; die Mutterlauge setzt bei der Verdünnung mit Wasser noch etwas Iodquecksilber ab,

so dass das Filtrat durch Hydrothionalkali nur noch gebräunt wird. Eben so verhält sich der Salmiak. P. BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, 364). — Auch löst sich das Einfachiodquecksilber in wässrigem salz-, salpeter- oder essig-saurem Quecksilberoxyd, in wässrigen basischeren Iodmetallen, mit welchen es Iodsalze, die *Iodo-hydrargyrate* BONSDORFFS bildet, in heissem Weingeist, woraus es beim Erkalten anschiefst und ein wenig in Aether.

**D. Quecksilberoxyd-Iodquecksilber.** —  $3\text{HgO}$ ,  $\text{HgJ}$ . — 1. Man schmelzt 3 At. Quecksilberoxyd mit 1 At. Einfachiodquecksilber zusammen. — 2. Einfachiodquecksilber, mit verdünntem Kali erhitzt, lässt eine kleine Menge eines gelbbraunen Pulvers von Quecksilberoxyd-Iodquecksilber, meistens mit überschüssigem Oxyd gemengt. — Dieses Pulver, nach dem Trocknen bei  $120^\circ$  einem Strom von Ammoniakgas ausgesetzt, liefert unter Entwicklung von Wasser eine rothbraune Verbindung =  $\text{Hg}$ ,  $\text{NH}^2$ ,  $\text{HgJ}$ ,  $2\text{HgO}$ . RAMMELSBERG (*Pogg.* 49, 182). [ $3\text{HgO}$ ,  $\text{HgJ} + \text{NH}^3 = \text{HgNH}^2$ ,  $\text{HgJ}$ ,  $2\text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$ .]

**E. Hydriod-Iodquecksilber oder saures Hydriod-Quecksilberoxyd.** — Die concentrirte wässrige Lösung von 127 Th. (1 At.) Hydriod löst in der Hitze 456 Th. (2 At.; 2 . 226 = 452) Einfachiodquecksilber. Hiervon lässt sie bei der Verdünnung mit Wasser 228 Th. (1 At.) Iodquecksilber fallen, so dass 228 Th. (1 At.) in 1 At. Hydriod gelöst bleiben. Lässt man die heisse Lösung, ohne Wasser zuzusetzen, erkalten, so krystallisirt zuerst Einfachiodquecksilber heraus; hierauf scheiden sich gelbe durchsichtige Nadeln ab. Die Mutterlauge setzt bei der Verdünnung mit Wasser noch Iodquecksilber ab. Dieselben Nadeln erhält man durch Auflösen von Iodquecksilber in warmem wässrigen Hydriod und Verdunsten der Lösung in trockner, etwas verdünnter Luft. Sie verwandeln sich in warmer trockner Luft durch Verdunsten des Hydriods in rothes Iodquecksilber; Wasser scheidet aus ihnen rothes Iodquecksilber ab, unter Aufnahme des Hydriods in Verbindung mit wenigem Iodquecksilber. Daher zerfallen die Nadeln auch an gewöhnlicher Luft in Iodquecksilber und wässriges Hydriod (welches noch Iodquecksilber enthält).

P. BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, 340). [Wahrscheinlich sind die Krystalle, gleich der gesättigten concentrirten Lösung =  $2\text{HgJ}$ ,  $\text{HJ}$ , oder, wenn sie Wasser enthalten,  $2\text{HgO}$ ,  $3\text{HJ}$ . BOULLAY stellt eine andere Berechnung darüber auf.]

**Zweifach-Iodquecksilber** =  $\text{HgJ}_2$  soll nach HUNT (*Phil. Mag. J.* 12, 27; auch *J. pr. Chem.* 14, 120) erhalten werden durch Füllen von wässrigem Einfachchlorquecksilber mit wässrigem Iodkalium, welches zuvor mit Iod gesättigt wurde. Der purpurbraune Niederschlag, welcher 27,9 Th. Quecksilber auf 72,1 Iod hält, wird beim Erhitzen oder beim Aussetzen an die Luft zu rothem Einfachiodquecksilber u. s. w. [Wohl nur Gemenge von Einfachiodquecksilber und Iod.]

**F. Iodsaures Quecksilberoxydul.** — Iodsäure oder iodsaures Kali bildet mit aufgelöstem salpetersauren Quecksilberoxydul einen weissen, perlglänzenden Niederschlag, VAUQUELIN. Hält die Quecksilberlösung nicht zu viel freie Säure, so wird

das Quecksilber durch genügendes Iodsaures Natron völlig gefällt. RAMMELSBERG. — Das Salz ist wasserfrei und verflüchtigt sich beim Erhitzen völlig, in Iodquecksilber, Quecksilber und Sauerstoffgas zersetzt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 570).  $\text{Hg}^{20} + \text{JO}^5 = \text{HgJ} + \text{Hg} + 6\text{O}$ . Es löst sich leicht und vollständig, unter Chlor-entwicklung in verdünnter Salzsäure; Ammoniak gibt mit der Lösung einen Niederschlag von Iodstickstoff. Es löst sich ziemlich schwer in Salpetersäure. RAMMELSBERG. Es löst sich in Iodsäure, und sehr wenig in Wasser. PLEISCHL.

G. *Iodsaures Quecksilberoxyd*. — Iodsäure und Iodsaures Kali oder Natron fällen nicht die Quecksilberoxydsalze. PLEISCHL, RAMMELSBERG. Durch Kali gefälltes und gewaschenes Quecksilberoxyd, in noch feuchtem Zustande, wird beim Erwärmen mit wässriger Iodsäure, ohne sie zu lösen, schnell in weißes pulvriges Iodsaures Quecksilberoxyd verwandelt. Auf das durch Glühen bereitete Oxyd wirkt die Säure nicht ein. Das Salz ist wasserfrei, und verwandelt sich beim Erhitzen unter Sauerstoffgasentwicklung völlig in Einfachiodquecksilber. Es verhält sich gegen Salzsäure wie das Oxydulsalz; aus der Lösung fällt schwefelsaures Zinnoxidul rothes Iodquecksilber, welches dann in gelbes übergeht. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 570).

		RAMMELSBERG.	
HgO	106	39,43	39,83
JO <sup>5</sup>	186	60,58	60,17
HgO, JO <sup>5</sup>	274	100,00	100,00

H und I. *Ueberiodsaures Quecksilberoxydul* und *überiodsaures Quecksilberoxyd*. — Ueberiodsaures Natron gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelben Niederschlag, der bei gelindem Erwärmen durch Wasserverlust braunroth wird, und mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weissen, der beim Erwärmen gelblich wird. Beide Niederschläge lösen sich leicht in verdünnter Salpetersäure. BENCKISER (*Ann.-Pharm* 17, 259).

K. *Iodquecksilber-Schwefelquecksilber*. —  $\text{HgS}$ ,  $\text{HgJ}$ . — 1. Bei längerer Digestion von Einfachiodquecksilber mit einer ungenügenden Menge von Hydrothion-Wasser erhält man ein gelbes Pulver, vermöge seiner Leichtigkeit durch Schlämmen leicht von dem unveränderten Iodquecksilber zu trennen, und beim Erhitzen zuerst ein Sublimat von Iodquecksilber, dann von Schwefelquecksilber liefernd. H. ROSE. — 2. Aus der Lösung von Quecksilberoxyd und Iodquecksilber in Salzsäure fällt weniger Hydrothion pomeranzengelbes Iodquecksilber-Schwefelquecksilber, welches durch mehr Hydrothion in schwarzes Schwefelquecksilber verwandelt wird. RAMMELSBERG (*Pogg.* 48, 175).

L. *Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Iodquecksilber*. —  $\text{HgJ} + \text{HgO}$ ,  $\text{SO}^2$ . — Bildet sich beim Erhitzen von Halbi-iodquecksilber mit Schwefelsäure unter Entwicklung schwefliger Säure, beim Erkalten der Flüssigkeit daraus anschie-

fsend.  $\text{Hg}_2\text{J} + 2\text{SO}_3 = \text{HgJ} + \text{HgO}, \text{SO}_3 + \text{SO}_2$ . — Bei Anwendung von Einfachiodquecksilber entwickelt sich zugleich Ioddampf. Die Krystalle lassen sich ohne Zersetzung mit starkem Weingeist waschen; durch Wasser werden sie zersetzt; beim Erhitzen zerfallen sie in sich sublimirendes Iodquecksilber und bleibendes schwefelsaures Quecksilberoxyd. SOUVILLE (*J. Pharm.* 26, 474).

### Quecksilber und Brom.

**A. Halb-Bromquecksilber.** — 1. Man sublimirt ein inniges Gemeng von 1 At. Quecksilber und 1 At. Einfachbromquecksilber. LÖWIG. — 2. Man fällt salpetersaures Quecksilberoxydul durch wässriges Bromkalium. BALARD. — Nach (1) faserige Masse, LÖWIG; lange Nadeln, so lange sie heifs sind, gelb, nach dem Erkalten weisslich. O. HENRY (*J. Pharm.* 15, 56). Nach (2) weisses Pulver, BALARD; gelbweisse Flocken, O. HENRY. Von 7,307 spec. Gew. KARSTEN. Schmelzbar, O. HENRY, und in schwacher Glühhitze unzersetzt verdampfbar. LÖWIG. Geschmack- und geruchlos.

				Maass.	Spec. Gew.
2Hg	200	71,84	Quecksilberdampf	1	6,9300
Br	78,4	28,16	Bromdampf	1/2	2,7177
Hg <sub>2</sub> Br	278,4	100,00	Halbbromquecksilberdampf	1	9,6477

Es zersetzt sich beim Erhitzen mit Phosphor in Bromphosphor und Phosphorquecksilber. LÖWIG. Es lässt, mit kaltem wässrigen Ammoniak behandelt, und mit ammoniakhaltendem Wasser gewaschen, ein graues Pulver, welches Quecksilberkügelchen hält und beim Erhitzen Ammoniak entwickelt, worauf sich Quecksilber, Halbbromquecksilber und Einfachbromquecksilber sublimirt. RAMMELBERG. Es gibt mit Kalilauge Bromkalium unter Abscheidung von Oxydul. Es zerfällt beim Kochen mit wässrigem hydrobrom- oder salz-sauren Ammoniak in sich lösendes Einfachbromquecksilber und zurückbleibendes Quecksilber. LÖWIG. Es löst sich nicht merklich in kaltem kohlensauren, salzsauren oder bernsteinsauren Ammoniak, ziemlich vollständig in heissem, unter Rücklassung eines grauen Pulvers [Metall]; es löst sich nicht merklich in selbst kochendem schwefelsauren oder salpetersauren Ammoniak. WITTSTEN.

**B. Einfach-Bromquecksilber.** — 1. Das Quecksilber vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Brom unter Entwicklung von Wärme, nicht von Licht. BALARD. — 2. Man schüttelt Quecksilber mit Wasser, indem man wiederholt so lange Brom zufügt, als sich dieses entfärbt, kocht, filtrirt und lässt krystallisiren. — 3. Man löst Quecksilberoxyd in erhitztem wässrigen Hydrobrom, und lässt krystallisiren. — 4. Man sublimirt schwefelsaures Quecksilberoxyd mit Bromkalium. LÖWIG. Das Sublimat hält Halbbromquecksilber beigemengt. O. HENRY. — 5. Man dampft wässriges salpetersaures Quecksilberoxyd mit Bromkalium ab, so lange Bromquecksilber anschiefst, und reinigt dieses durch Auflösen in Weingeist. Die Mutterlauge, zur Trockne abgedampft,

tritt an kochenden Weingeist noch etwas ab. LÖWIG. — Krystallisirt aus der wässrigen Lösung in zarten silberglänzenden Blättchen, aus der weingeistigen in weissen Nadeln. LÖWIG. Das nach (5) erhaltene, scharf getrocknet, zeigt 5,9202 spec. Gew. KARSTEN. Schmilzt in der Hitze, LÖWIG, und sublimirt sich, BALARD, LÖWIG. Röthet, in Wasser gelöst, Lackmus. v. BONSDORFF.

				Maass.	Spec. Gew.
Hg	100	56,05	Quecksilberdampf	1	6,9300
Br	78,4	43,95	Bromdampf	1	5,4355
HgBr	178,4	100,00	Einfachbromquecksilberdampf	1	12,3655

Erzeugt mit Phosphor Bromphosphor. Tritt in der Hitze an Antimon und Arsen das Brom ab. Setzt, in Wasser gelöst, bei Einwirkung des Sonnenlichts, oder in Berührung mit Quecksilber oder Kupfer, oder beim Zumischen von in Hydrobrom gelöstem Halb-Bromkupfer, Halb-Bromquecksilber ab. LÖWIG. Gibt mit wenig Hydrothion einen weissen, mit mehr einen schwarzen Niederschlag. H. ROSE. Gibt mit Ammoniak einen weissen Niederschlag, mit fixen Alkalien einen gelben. LÖWIG. Unterchlorigsaures Natron fällt aus der Lösung Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber, RAMMELSBURG, und unterchlorige Säure bildet mit dem Bromquecksilber, unter Entwicklung von Chlor und Brom, Chlorquecksilber und bromsaures Quecksilberoxyd. BALARD. Es entwickelt beim Erhitzen mit Salpetersäure oder Vitriolöl Bromdampf. BALARD. Wird nicht durch Vitriolöl zersetzt. H. ROSE (*Analyt. Chem.*). — Es löst sich in 94 Th. Wasser von 9°, LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 12, 171), und in 4 bis 5 Th. kochendem, beim Erkalten grösstentheils niederfallend. Es verbindet sich mit basischen Brommetallen zu leicht löslichen Bromsalzen, den *Bromhydrargyralen* von BONSDORFF, und verliert dabei seine lackmusröthende Wirkung. v. BONSDORFF. Es löst sich sehr leicht in Weingeist und noch leichter in Aether. BALARD.

C. *Quecksilberoxyd-Bromquecksilber.* — 1. Die durch Kochen von Einfachbromquecksilber und Quecksilberoxyd mit Wasser erhaltene Lösung setzt beim Erkalten die Verbindung ab. LÖWIG. — 2. Man versetzt wässriges Bromquecksilber mit einer unzureichenden Menge von Kali und kocht die Flüssigkeit mit dem gefällten Oxyd. LÖWIG. — 3. Man fällt wässriges Bromquecksilber durch kohlensaures Natron. RAMMELSBURG. — Nach (1 u. 2) citronengelbes Krystallmehl, aus der Lösung in Wasser in gelben Spiefen anschliessend, LÖWIG; nach (3) dunkelbraunes Pulver, RAMMELSBURG (*Pogg.* 55, 248).

			RAMMELSBURG.
4Hg	400	79,63	80,05
Br	78,4	15,61	
30	24	4,77	
Hg Br, 3HgO	502,4	100,00	

Zerfällt bei gelindem Erhitzen in Sauerstoffgas, sich sublimirendes Halb- und Einfach-Bromquecksilber und zurückbleibendes Quecksilberoxyd. LÖWIG. Liefert beim Erhitzen Sauerstoffgas und ein aus Quecksilber und Einfachbromquecksilber bestehendes Sublimat. RAMMELSBURG. Wird durch kochendes Kali in reines Quecksilberoxyd verwandelt.

LÖWIG. Verändert in kochendem Kali nicht sein Aussehen. RAMMELSBURG. Wird unter Salpetersäure, welche das Oxyd entzieht, zu weißem Bromquecksilber. RAMMELSBURG. — Löst sich nicht in kaltem, wenig in heißem Wasser, leicht in Weingeist. LÖWIG. Löst sich nicht in Weingeist. RAMMELSBURG. — Hält LÖWIG's Verbindung weniger Oxyd?

D. *Hydrobrom - Einfachbromquecksilber*. — Wässriges Hydrobrom von 1,18 spec. Gew., bei 40° mit Bromquecksilber gesättigt, bildet eine dickliche Flüssigkeit, welche auf 1 At. Hydrobrom 2 At. Bromquecksilber hält, und beim Erkalten oder Verdünnen mit Wasser die Hälfte des Bromquecksilbers fallen lässt, so dass 1 At. Bromquecksilber mit 1 At. Hydrobrom verbunden bleibt. 1 At. warmes wässriges Hydriod und 1 At. kalte concentrirte Salzsäure löst 2 At. Bromquecksilber, und 1 At. warme concentrirte Salzsäure löst 4 At. Bromquecksilber. LÖWIG.

Beim Zusammenbringen von wässrigem Brom mit Quecksilberoxyd erhält man ein wenig lösliches Oxybromet und eine Flüssigkeit, welche, außer etwas Oxybromet, *unterbromigsaures Quecksilberoxyd* oder freie unterbromige Säure hält, und diese bei der Destillation im Vacuum übergeben lässt. BALARD. — In der Wärme erhält man Einfachbromquecksilber und bromsaures Quecksilberoxyd. LÖWIG.

E. *Bromsaures Quecksilberoxydul*. — a. *Halb*. — Bleibt beim Behandeln von b mit oft erneuertem warmen, nicht kochenden Wasser. — Citronengelbes körniges Pulver, kein Wasser haltend. — Zersetzt sich beim Erhitzen plötzlich mit Zischen, Umherwerfen des größeren Theils, Entwicklung von Brom und Bildung von Quecksilberoxyd. Färbt sich am Lichte grau. Wird durch wenig Salpetersäure in b verwandelt, welches sich dann in mehr Säure löst. RAMMELSBURG (*Pogg.* 55, 70).

			RAMMELSBURG.
2Hg <sub>2</sub> O	416	77,84	78,41
BrO <sup>5</sup>	118,4	22,16	
2Hg <sub>2</sub> O, BrO <sup>5</sup>	534,4	100,00	

b. *Einfach*. — Bromsäure und bromsaures Kali fallen salpetersaures Quecksilberoxydul gelbweiß. LÖWIG. Man fällt salpetersaures Quecksilberoxydul in der Kälte durch bromsaures Kali. Der weiße Niederschlag wird bei längerem Auswaschen gelblich, durch Bildung von etwas Salz a, aber durch einige Tropfen Salpetersäure wieder weiß. RAMMELSBURG. — Weißes Pulver; krystallisirt aus der Lösung in überschüssiger wässriger Bromsäure beim Abdampfen und Erkalten in weißen Blättchen. Hält kein Wasser. — Verpufft beim Erhitzen, doch viel schwächer, als das Oxydsalz, unter Abscheidung metallischen Quecksilbers. Wird beim Auswaschen mit Wasser gelblich,

und beim Behandeln mit heissem Wasser völlig zu a. Die hierbei erhaltene Flüssigkeit, welche bromsaures Quecksilberoxydul mit überschüssiger Säure hält, liefert beim Abdampfen das Salz b in Blättchen; die Mutterlauge, weiter verdunstet, liefert, weil die überschüssige Bromsäure oxydirend wirkt, unter Entwicklung von Brom, Nadeln von bromsaurem Quecksilberoxyd. Das Salz löst sich etwas schwierig in Salpetersäure, leicht, unter Bildung von Einfachchlorquecksilber, in Salzsäure. RAMMELSBERG.

	RAMMELSBERG.	
	Pulvrig.	Blättchen.
Hg <sup>2</sup> O	208	63,72
BrO <sup>5</sup>	118,4	36,28
Hg <sup>2</sup> O, BrO <sup>5</sup>	326,4	100,00

F. *Bromsaures Quecksilberoxyd.* — 1. Man digerirt Quecksilberoxyd mit Bromwasser, dampft ab, und zieht das zugleich gebildete Bromquecksilber durch Weingeist aus, in welchem sich das bromsaure Quecksilberoxyd nur sehr wenig löst. Löwig. — 2. Man fällt salpetersaures Quecksilberoxyd durch bromsaures Kali. Löwig. — 3. Frischgefalltes Quecksilberoxyd verwandelt sich unter wässriger Bromsäure leicht in ein weisses Salz, von dem sich nur wenig in der sauren Flüssigkeit löst, und beim Abdampfen erhalten wird. RAMMELSBERG. — Weisses Pulver; krystallisiert aus der kochenden wässrigen Lösung in kleinen Säulen. RAMMELSBERG. Grauweisses Pulver, Löwig: — Verzischt lebhaft schon bei 130 bis 140°, wobei sich das meiste als gelbrother, aus Sauerstoffgas, Brom, Halb- und Einfach-Bromquecksilber und Quecksilber bestehender Dampf verflüchtigt, während wenig Quecksilberoxyd bleibt. Wird durch Salzsäure leicht zersetzt und gelöst. Löst sich wenig in Salpetersäure und in 650 Th. kaltem, in 64 kochendem Wasser. RAMMELSBERG (*Pogg.* 55, 79)

	Pulver.	RAMMELSBERG.	
HgO	108	44,19	45,4
BrO <sup>5</sup>	118,4	48,44	45,6
2HO	18	7,37	
HgO, BrO <sup>5</sup> + 2Aq	244,4	100,00	

G. *Bromquecksilber-Phosphorquecksilber.* — Phosphorwasserstoffgas, durch wässriges Einfachbromquecksilber geleitet, gibt einen braungelben Niederschlag, welcher unter Wasser schwarz, zu metallischem Quecksilber wird. H. ROSK.

H. *Bromquecksilber-Schwefelquecksilber.* — Hydrothiongas zeigt gegen die wässrige Lösung des Einfachbromquecksilbers dieselben Verhältnisse, wie gegen die des Einfachchlorquecksilbers. Bei überschüssigem Hydrothion fällt schwarzes Schwefelquecksilber nieder; bei weniger eine weisse Verbindung des Schwefelquecksilbers mit Bromquecksilber. Dieselbe erhält man auch durch Digestion von frisch gefälltem schwarzem Schwefelquecksilber mit wässrigem

**Einfachbromquecksilber.** Nach dem Trocknen gelblichweiß. Zerfällt beim Erhitzen in Einfachbromquecksilber und Zinnobor. Wird durch Alkalien langsamer geschwärzt, als die entsprechende Chlorverbindung. Wird selbst durch kochende Salpetersäure und kochendes Vitriolöl weder zersetzt, noch gelöst. H. ROSE.

			H. ROSE.
8Hg	300	78,10	
2S	39	7,80	7,89
Br	78,4	19,10	
<hr/>			
2HgS, HgBr	410,4	100,00	

## Quecksilber und Chlor.

**A. Halb-Chlorquecksilber.** — Versüßter Sublimat, versüßtes Quecksilber, salzsaures Quecksilberoxydul, *Mercurius dulcis s. kalometanicus s. loticus*, *Kalomet*, *Draco mitigatus*, *Aquila mitigata s. alba s. coelestis s. Mercurii*, *Panacea mercurialis*, *Manna metallorum s. coelestis s. Mercurii*, *Protoclaurure de Mercure*. — Findet sich natürlich als Quecksilberhornerz.

**Bildung.** 1. Quecksilber absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur langsam das Chlorgas, und erzeugt ein graues, pulveriges Gemenge von Quecksilber und Halbchlorquecksilber; kochend in das Chlorgas gebracht, verbrennt es mit gelbrother Flamme zu Halb- und zu Einfach-Chlorquecksilber. — 2. Quecksilber, in Berührung mit salzsaurem Gas. längere Zeit elektrisirt, verwandelt sich unter Abscheidung von Wasserstoffgas in Kalomet. — 3. Quecksilber mit wässrigem Anderthalbchloreisen geschüttelt liefert wässriges Einfachchloreisen und Kalomet, schneller, wenn die Lösung freie Salzsäure hält. SCHAFFHÄUTL. — 4. Beim Zusammenbringen des Quecksilberoxyduls mit Salzsäure, oder eines Quecksilberoxydulsalzes mit einem Chlor-Alkalimetall erzeugt sich Kalomet. — 5. Beim Erhitzen eines Gemenges von Einfachchlorquecksilber und Quecksilber.

**Darstellung.** 1. Man reibt 4 Th. (1 At.) Einfachchlorquecksilber mit 3 Th. (1 At.) Quecksilber unter Befeuchten mit Weingeist oder Wasser bis zur Exstinction zusammen, und erhitzt das Gemenge in einem Glaskolben oder einer Retorte allmähig bis zur Sublimation. 4:3 ist fast genau = 135,4 : 100. Schon während der Exstinction geht ein großer Theil des Einfachchlorquecksilbers in Halbchlorquecksilber über. TRAUTWEIN erhitzt das exstinguirte Gemenge zuerst einige Stunden gelinde, und zerreißt es dann vor der Sublimation noch einmal. — 2. Man sublimirt ein inniges Gemenge von gleichen Theilen schwefelsauren Quecksilberoxyduls und Kochsalzes.  $\text{Hg}^2\text{O}, \text{SO}^3 + \text{NaCl} = \text{NaO}, \text{SO}^3 + \text{Hg}^2\text{Cl}$ . PLANCHÉ (Ann. Chim. 66, 168) extinguiert 8 Th. Quecksilber mit 18 Th. trockenem einfachschwefelsauren Quecksilberoxyd und 6 Th. Wasser, und erhitzt das so erhaltene schwefelsaure Quecksilberoxydul, mit gleichviel Kochsalz gemengt, bis zur Sublimation. — 3. Man extinguiert 2 At. Quecksilber mit 1 At. Kochsalz und 1 At. Braunstein, und erhitzt mit 2 At. Vitriolöl bis zur Sublimation.  $2\text{Hg} + \text{NaCl} + \text{MnO}_2 + 2\text{SO}^3 = \text{NaO}, \text{SO}^3 + \text{MnO}, \text{SO}^3 + \text{Hg}^2\text{Cl}$  20 Th.



Quecksilber, 8 Kochsalz, 6 Braunstein und 11 Vitriolöl gehen 16 Th. reines und 7 mit Quecksilber gemengtes Kalomel; nur im überdestillirten Wasser findet sich etwas Einfachchlorquecksilber. GRIGER (*Berl. Jahrb.* 1819, 355). Vgl. KASTNER (*Berl. Jahrb.* 1818, 210) — 4. Man reibt Quecksilber mit Kochsalz, schwefelsaurem Eisenoxyd und etwas Wasser bis zur Tödtung zusammen, und unterwirft das Gemenge der Sublimation. SCHAFFHÄUTL (*Ann. Pharm.* 48, 25). Auch das häufig als Abfall vorkommende basisch schwefelsaure Eisenoxyd ist hierzu anwendbar; neben dem Kalomel kann sich etwas Andersonhalbchloroisen sublimiren. SCHAFFHÄUTL. Die Formel ist wohl:  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + 3\text{NaCl} + 2\text{Hg} = 3(\text{NaO}, \text{SO}_3) + 2\text{FeCl} + \text{Hg}_2\text{Cl}$ .

Entweder lässt man das sich bei diesen Weisen (1 bis 4) in Dampfgeschalt erhebende Kalomel als dichtes faseriges Sublimat anlegen, und pulvert dieses sorgfältig. Oder man kühlt den Dampf des Kalomels unter solchen Umständen ab, dass er sich, statt zu einem festen Kuchen, zu einem zarten Pulver verdichtet. Dieses wird nach JEWEL und O. HENRY (*J. Pharm.* 8, 545; auch *Repert.* 15, 115) dadurch bewirkt; dass man den Kalomeldampf in einen Raum treten lässt, in welchem von der entgegengesetzten Seite Wasserdampf einströmt. Nach dem neuen englischen Verfahren jedoch erhitzt man Kalomel oder die zu seiner Bildung nöthigen Ingredientien in einem  $2\frac{1}{2}$  Fufs langen, 1 Fufs weiten gusseisernen Cylinders, dessen eines Ende eine zum Ein- und Ausfüllen dienende verschließbare Oeffnung hat, und dessen anderes in einen vorangorten Hals ausgeht, welcher sich in dem obern Theil einer 4 Fufs langen und breiten und 6 Fufs hohen, aus Backstein gemauerten Kammer mündet. In dieser verdichtet sich das Kalomel als zartes Pulver. Da das Eisen der Röhre etwas Kalomel zersetzt, so wird dem zu sublimirenden Kalomel etwas Einfachchlorquecksilber zugefügt. CALVERT (*N. J. Pharm.* 3, 131). Eben so verfährt SOUBKIRAN (*J. Pharm.* 29, 503), nur dass er sich einer irdenen Röhre zum Glühen und eines großen irdenen Gefäßes als Verdichtungskammer bedient. — Das auf irgend eine dieser Weisen pulverig erhaltene Kalomel wird durch Waschen mit viel warmem Wasser oder mit wenig warmem Weingeist vom öfters beigemengten Einfachchlorquecksilber befreit.

5. Man fällt verdünntes salpetersaures Quecksilberoxydul in der Wärme durch überschüssiges Kochsalz oder Salmiak, und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser gut aus. Dieses zuerst von SCHKELE angegebene Verfahren liefert das Kalomel als besonders feines und daher etwas wirksameres Pulver. Die an diesem Kalomel auf nassem Wege bisweilen beobachteten heftigeren Wirkungen könnten von beigemengtem basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul oder Quecksilberoxyd herrühren, welches nach BUCHNER, MIALHE u. A. bisweilen darin gefunden wird. Diese Beimengung tritt aber nicht ein, wenn man die salpetersaure Quecksilberlösung vor dem Zumischen des salzsauren Salzes stark verdünnt und nöthigenfalls filtrirt, und wenn das Kochsalz oder der Salmiak in Ueberschuss angewandt und die Flüssigkeit mit dem Niederschlag einige Zeit erwärmt wird. — In derselben Absicht empfehlen SEFSTRÖM, GRIGER und TRAUTWEIN (*Repert.* 11, 72; 12, 155), vor dem Mischen der Quecksilberlösung etwas Salpetersäure, und CHENOVIX empfiehlt, der Kochsalzlösung etwas Salzsäure zuzusetzen. Nur darf dann weniger erwärmt werden, weil sich sonst ein Theil des Kalomels als Einfachchlorquecksilber wieder löst. — Das durch Kochsalz erhaltene Kalomel hält nach DUMAS Kochsalz, welches sich nicht auswaschen lässt, und wird dadurch etwas löslicher, als das sublimirte; aber MIALHE (*J. Pharm.* 23, 586) fand nur Spuren von Kochsalz, und in der Löslichkeit keinen Unterschied. — TH. MARTIUS (*Ann. Pharm.* 9, 197) fällt die verdünnte Quecksilberlösung durch Salmiak, und stellt aus dem Filtrate, welches sämmtliches Oxyd der salpetersauren Lösung hält, durch kohlen-saures Natron noch weissen Principat dar. Der durch Salmiak erhaltene

Niederschlag ist nach langem Waschen mit kaltem Wasser frei von Ammoniak. FLEISCHMANN (*Repert.* 79, 209). — GUIBOURT (*J. Pharm.* 15, 315) fällt die concentrirte Quecksilberlösung durch Salzsäure. [Hier ist Erhitzung zu vermeiden; auch ist eine verdünnte Lösung vorzuziehen.]

**Verunreinigungen und Verfälschungen.** 1. Einfachchlorquecksilber. Kaltes Wasser oder Weingeist längere Zeit damit geschüttelt und abfiltrirt, bräunt sich mit Hydrothion u. s. w. — 2. Basisch salpetersaures Oxydul oder Oxyd. Beim Erhitzen in einem weissen Kolben oder Rohr bis zur Sublimation zeigen sich rothe Dämpfe. — 3. Metallisches Quecksilber. Graue Farbe; unter der Linse erkennbare Quecksilberkügelchen. — 4. Schwerespathpulver und ähnliche bleiben bei der Sublimation zurück. — 5. Gummi und andere organische Stoffe. Brenzlicher Geruch in der Hitze; Löslichkeit in Wasser oder Weingeist u. s. w.

**Eigenschaften.** Xsystem des natürlichen und des durch Sublimation erhaltenen künstlichen. 4gliedrig. Das natürliche zeigt Fig. 25, 29, 30 u. 39 (ohne p-Flächen); das künstliche zeigt Fig. 38. Bei Fig. 38 ist p : a = 119° 50'; p : e = 112° 5'; a : q = 150° 10'; undeutlich spaltbar nach q. BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 285). — Eine ganz andere Krystallform gibt SCHNEIDER (*Kastn. Arch.* 5, 71) an. Beim sublimirten Kalomel sind die quadratischen Säulen meistens zu faserigen Massen vereinigt. Spec. Gew. des künstlichen 6,9920 KARSTEN, 7,140 P. BOULLAY. Weicher als Kalkspath. Schmutzigweiss, durchscheinend, beim jedesmaligen Erwärmen in Pulvergestalt gelb. Das nach (5) durch Fällung erhaltene Kalomel ist ein weisses, schweres Pulver, mit einem Stich ins Citronengelbe. — Verdampft unter der Glühhitze, ohne vorher zu schmelzen. Verdampft nach FARADAY (*Pogg.* 19, 552) nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Geruch- und geschmacklos.

			ZABOADA.		Maass.	Spec. Gew.
2Hg	200	84,96	85	Quecksilberdampf	1	6,9900
Cl	35,4	15,04	15	Chlorgas	1/2	1,2271
Hg <sub>2</sub> Cl	235,4	100,00	100	Kalomeldampf	1	8,1571
Oder:						
			PROUST.	CHENE-VIX.	STRO-MEYER.	ZABOADA.
Hg <sub>2</sub> O	208	88,36	88,94	88,5	88,93	89,4
Cl—O	27,4	11,64	13,06	11,5	11,07	10,6
	235,4	100,00	100,00	100,0	100,00	100,0

**Zersetzungen.** 1. Das Kalomel färbt sich im Lichte dunkler, [durch Bildung von Hg<sup>4</sup>Cl<sub>2</sub>?] — 2. In einem Strom von Phosphordampf erhitzt, liefert es Phosphorquecksilber und Dreifach-Chlorphosphor. H. DAVY. — 3. Sein Gemenge mit weniger Schwefel gibt beim Erhitzen Zinnober und Einfachchlorquecksilber; mit mehr Schwefel: Zinnober und Halbchloorschwefel. Hg<sub>2</sub>Cl + S = HgCl + HgS; und Hg<sub>2</sub>Cl + 4S = 2HgS + S<sub>2</sub>Cl. — 4. Es färbt sich unter kalter wässriger schwefliger Säure grau, unter kochender durch Chlorverlust grauschwarz. In dem grauschwarzen Pulver lässt sich mit der Linse kein Quecksilber entdecken; erst beim Erhitzen zerfällt es in Kalomel und Quecksilber, es ist also wohl ein Subchlorür. A. VOGEL. — 5. Es tritt an viele unedle Metalle auf trockenem und auf nassem Wege das Chlor ab. Beim Kochen mit Kupfer und Wasser entsteht schnell eine

grüne Lösung und ein schwarzer Ueberzug des Kupfers, welcher an Salzsäure Kupferoxyd abgibt und Quecksilber zurücklässt. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 8, 107). — 6. Es wird durch schwefelsaures Zinnoxydul bei gewöhnlicher Temperatur in einiger Zeit, in der Siedhitze schnell zu Metall reducirt. A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 23, 78). — 7. Es zersetzt sich mit Mineralkermes oder Goldschwefel allmählig in schwarzes Schwefelquecksilber und Dreifachchlorantimon. Das Gemenge von Kalomel mit Mineralkermes oder *Sulphur auratum* wird in 4 Wochen grau und an der Luft feucht; die Zersetzung erfolgt unter kaltem Wasser in einigen Wochen, unter kochendem in einigen Minuten vollständig; hierbei nimmt das Wasser saures salzsaures Antimonoxyd auf; auch unter Aether und erhitztem Terpenthinöl und Lavendelöl erfolgt die Zersetzung, nicht unter Weingeist. A. VOGEL (*Schw.* 33, 291). Frisch-gefällter, noch feuchter oder lufttrockner Kermes schwärzt sich mit trockenem Kalomel in wenigen Minuten, aber bei 100° getrockneter selbst nicht beim Befeuchten, sondern nur bei wiederholtem Befeuchten und Erwärmen. Frisch-gefällter, noch feuchter Spießglanzschwefel schwärzt das Kalomel schnell; lufttrockner gibt mit Kalomel ein gelbbraunes Gemenge, welches sich bei Wasserzusatz schwärzt; bei 100° getrockneter Goldschwefel wirkt selbst beim Befeuchten schwach, außer, wenn erwärmt wird. GEIGER (*Mag. Pharm.* 29, 240). — 8. Das Kalomel zerfällt beim Reiben mit Iod und Wasser in eine Lösung von Einfachchlorquecksilber und in Einfachiodquecksilber, von welchem sich ein kleiner Theil löst. PLANCHE u. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 12, 651; auch *N. Tr.* 15, 144).  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{J} = \text{HgCl} + \text{Hg}_2\text{J}$ . — 9. Durch die wässrigen Iodmetalle der Alkalien, der Bittererde, des Zinks und Eisens zersetzt sich das Kalomel in dunkelgrünes Halbiiodquecksilber und in wässriges Chlormetall. Das erzeugte Halbiiodquecksilber bleibt im Dunkeln lange unverändert, aber im Lichte färbt es sich unter Abscheidung von Quecksilber bald gelb, dann roth. Erhitzt man das grüne Gemenge von Kalomel und Iodkalium, so wird es gelb, dann roth, schmilzt zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit, entwickelt Quecksilber und Einfachiodquecksilber, und lässt weißes Chlorkalium nebst dem überschüssig angewandten Iodkalium. LABOURÉ (*J. Pharm.* 4, 329). — 10. In erhitzter Salpetersäure löst sich das Kalomel unter Stickoxydentwicklung als Einfachchlorquecksilber und salpetersaures Quecksilberoxyd.  $8\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 4\text{NO}^5 = 8\text{HgCl} + 3(\text{HgO}, \text{NO}^5) + \text{NO}^2$ . Kaltes Vitriolöl wirkt, selbst in längerer Zeit, weder auflösend, noch zersetzend; siedendes löst das Kalomel auf (beim Erkalten zu einer weißen Salzmasse gesehend), entwickelt schweflige Säure, liefert ein Sublimat von Einfachchlorquecksilber und lässt als Rückstand ein Gemenge von Einfachchlorquecksilber und schwefelsaurem Quecksilberoxyd. A. VOGEL.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{SO}^3 = \text{HgCl} + \text{HgO}, \text{SO}^3 + \text{SO}^2$ . — 11. Unter wässriger Blausäure liefert das Kalomel metallisches Quecksilber und eine Flüssigkeit, welche Cyanquecksilber und Salzsäure hält. SCHEELÉ (*Opusc.* 2, 159). Ein Theil des Kalomels bleibt unzersezt. BUCHNER (*Repert.* 9, 303). Der ungelöst bleibende Theil ist nicht metallisches Quecksilber, sondern ein schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen Kalomeldampf und etwas Gas entwickelt, und ein kohliges Pulver lässt. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 15, 523). Die erzeugte Flüssigkeit hält immer Salmiak, auch wenn die angewandte Blausäure ganz frei von Ammoniak war, und gibt daher, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, Stront,

und abgedampft, salpetersaures Ammoniak. Das ungelöst gebliebene schwarze Pulver zeigt unter dem Mikroskop glänzende Puncte, die aber kein metallisches Quecksilber sind. Es schmilzt in einer Glaskugel bei  $180^{\circ}$ , wird bei  $150^{\circ}$  weißer und lässt jetzt Quecksilberkügelchen wahrnehmen, welche sich beim Erhitzen sublimiren. Bei noch stärkerem Erhitzen verdampft neben dem Quecksilber Kalomel und es bleibt eine kohlige Materie. Auch bei Ueberschuss von Blausäure bleibt ein Theil des Kalomels unzersetzt. DUCHAMP (J. Pharm. 25, 22). Hiernach ist die Zersetzung durch Blausäure verwickelter, als dass sie durch die Formel:  $\text{Hg}^2\text{Cl} + \text{HCy} = \text{Hg} + \text{HgCy} + \text{HCl}$  ausgedrückt werden könnte, und verdient noch weitere Untersuchung; für den Arzt ist es wichtig, zu wissen, dass das milde Kalomel durch Blausäure in das heftig wirkende Cyanquecksilber verwandelt wird.

12. Mit trocknen fixen Alkalien erhitzt, liefert das Kalomel Quecksilber, Sauerstoffgas und Chloralkalimetall.  $\text{Hg}^2\text{Cl} + \text{KO} = \text{KCl} + 2\text{Hg} + \text{O}$ . Durch wässrige fixe Alkalien wird es in schwarzes Quecksilberoxydul verwandelt, während sich Chloralkalimetall löst. Auch unter wässrigem Ammoniak schwärzt sich das Kalomel, aber nicht durch Verwandlung in Oxydul, sondern in  $\text{Hg}^2\text{NH}^2$ ,  $\text{Hg}^2\text{Cl}$ . KANE. Die darüber stehende ammoniakalische Flüssigkeit hält etwas Quecksilber gelöst. BUCHNER (Repert. 53, 70). Kohlensaures Ammoniak färbt das Kalomel grau und löst es bald bis auf einen geringen grauen Rückstand von metallischem Quecksilber. WITTSSTEIN. — Kohlensaure Bittererde wirkt, auch bei Gegenwart von Wasser, in der Kälte nicht ein; beim Kochen liefert sie unter Entwicklung von Kohlensäure und Abscheidung von Quecksilber eine Lösung von salzsaurem Quecksilberoxyd-Bittererde. BUCHNER (Repert. 3, 31; 4, 389). — 13. Durch Wasserdampf und kochendes Wasser wird das Kalomel einem kleinen Theil nach in Quecksilber oder in eine graue Verbindung von Kalomel mit überschüssigem Quecksilber und in sich lösendes Einfachchlorquecksilber zersetzt. — Leitet man Wasserdampf über, in einer Glasröhre befindliches Kalomelpulver, so setzt sich aus dem durch Abkühlung verdichteten Wasser sehr zartes Kalomel ab, und im Wasser zeigt sich Einfachchlorquecksilber. RICHINI (J. Chim. med 18, 190; auch J. pr. Chem. 26, 416). Hierauf beruht auch wohl die Erfahrung, dass das Kalomel bei jedesmaliger Sublimation einem kleinen Theil nach in Quecksilber und Einfachchlorquecksilber zerfällt, und dass daher der aufsteigende Dampf feuchtes Lackmuspapier röthet, was vom gebildeten Einfachchlorquecksilber herrühren möchte. Bei einem vergleichenden Versuch schien es mir, dass Kalomel bei der Sublimation in einem Strom von trockner Luft viel weniger zersetzt wird, als wenn diese mit Wasserdampf beladen ist. Das auf diesem Wege nach (5) dargestellte Kalomel röthet bei der Sublimation Lackmus schneller, als das durch Sublimation erhaltene, wohl weil es mehr hygroskopisches Wasser hält. PAGENSTECHER. — Bei längerem Kochen mit oft erneuerten grossen Mengen von Wasser nimmt das gepulverte Kalomel immer mehr ab, und färbt sich grau, und das Wasser hält Chlor und Quecksilber. Bei dem Widersprechenden der Angaben mögen sie einzeln folgen: Man erhält graues basisch salzsaures Quecksilberoxydul, welches beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wieder weiss wird, und bei dessen Sublimation Kalomel, Quecksilber und Sauerstoffgas entsteht; im Wasser zeigt sich etwas Salzsäure. DONOVAN. — Das graue Pulver ist basisch salzsaures Quecksilberoxydul; das Wasser hält Einfachchlorquecksilber. GAUNER (Berl. Jahrb. 1820, 488). — Das wässrige Decoct liefert beim Abdampfen ein Gemisch von Kalomel und Einfachchlorquecksilber. A. VOGEL (Schw. 33, 291). — Das wässrige Decoct entwickelt beim Abdampfen etwas Salzsäure und lässt einen grüngelben krystallischen Rückstand, zur Hälfte in kaltem,

zur Hälfte in heissem Wasser löslich. PRUSCHER (*N. Tr.* 5, 2, 33). — 10 Th sublimirtes oder auf nassem Wege dargestelltes Kalomel, bei Luftzutritt mit 3000 Th. Wasser auf 1000 eingekocht, und nach dem Decanthiren dasselbe nochmals mit 3000 Wasser auf 1000 eingekocht, lässt 6,3 bis 7,3 unverändertes Kalomel, welches bei 6maligem Auskochen fast völlig verschwindet. Das Decoct schmeckt nach Quecksilber, röthet nicht Lackmus, gibt mit Hydrothion einen schwarzen, mit Ammoniak oder salpetersaurem Silberoxyd einen weissen und mit Kali einen gelbweissen Niederschlag. Es bedeckt Kupfer mit grünem basisch salzsaurem Kupferoxyd und amalgumirt es erst bei dem Zusatz von Salzsäure. Hiernach hält das Decoct basisch salzsaures Quecksilberoxyd (oder Quecksilberoxyd-Einfachchlorquecksilber), durch den Luftzutritt erzeugt. GUIBOUT (*J. Pharm.* 15, 321). — Kocht man 1 Th. Kalomel wiederholt mit Wasser aus, und dampft sämmtliches Decoct auf 1 Th. ein, so wird es durch Kali gelb, durch Ammoniak weifs gefärbt, hält also Einfachchlorquecksilber. SIMON (*Repert.* 32, 145). — Schüttelt man 100 oder 166 Th. Dampf-Kalomel mit 1667 Th. kochendem Wasser in einer gut verschlossenen Flasche 1 Stunde lang, und erhält sie bei 100°, so zeigen sich 0,16 Th. Einfachchlorquecksilber gelöst; bei Luftzutritt bildet sich eine gröfsere Menge. MIALHE.

14. Kochende Salzsäure zersetzt das Kalomel rasch in sich lösendes Einfachchlorquecksilber und zurückbleibendes Quecksilber. PROUST, BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, 348). Kocht man dagegen Salzsäure-haltendes Wasser bei Luftzutritt mit Kalomel, so löst sich dieses völlig, ohne Abscheidung von Quecksilber, als Einfachchlorquecksilber auf. GUIBOUT (*J. Chim. med.* 2, 274). Stellt man 100 Th. Kalomel mit 100 Salzsäure und 1667 Th. ausgekochtem Wasser in einer verschlossenen Flasche zusammen, so lösen sich in 24 Stunden bei 40 bis 50° 0,67 Th. Einfachchlorquecksilber; aber in einem offenen Gefäfse 2,32 Th. MIALHE. — 15. Bei der Sublimation von Kalomel mit Salmiak erhält man Quecksilber und eine sublimirte Verbindung von Salmiak und Einfachchlorquecksilber. PETTENKOFER (*Repert.* 3, 31). Dieselbe Zersetzung, ohne Zweifel durch die Affinität zwischen Salmiak und Einfachchlorquecksilber veranlasst, erfolgt beim Kochen von wässrigem Salmiak mit Kalomel. PETTENKOFER. 100 Th. Kalomel, mit 200 Th. Salmiak und mit Wasser gekocht, verlieren 19 Th.; der graue Rückstand hält Quecksilberkügelchen. PFAFF (*Schw.* 45, 100). — 100 Th. Kalomel, 5 Mal mit 100 Th. Salmiak und mit Wasser gekocht, liefern 40 Quecksilber und eine Flüssigkeit, aus welcher durch kohlensaures Alkali 60 Gr. weifser Präcipitat gefällt werden. HERMEL (*Quart. J. of Sc.* 18, 295). — Die Salmiaklösung nimmt schon bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Kalomel etwas Einfachchlorquecksilber auf. MIALHE. — Eine Lösung von 100 Th. Salmiak und 100 Kochsalz in 1667 Th. Wasser nimmt, wenn sie 24 Stunden lang bei 30 bis 35° mit 100 Th. Dampf-Kalomel in Berührung war, 1 Th. Einfachchlorquecksilber auf; dagegen 2,5 Th. bei 40 bis 50°. Dieselbe Menge Einfachchlorquecksilber entsteht, wenn das Kalomel statt 100 Th. nur 83 oder 17 Th. beträgt, also hängt die Menge des sich bildenden Einfachchlorquecksilbers nicht von der des Kalomels, sondern von der der Salmiak-Kochsalz-Lösung ab. Auch hat die Concentration dieser Lösung Einfluss: 100 Salmiak mit 100 Kochsalz, in 833 Th. Wasser gelöst, nehmen in 24 Stunden bei 40 bis 50° von 100 Th. Kalomel 4 Th. Einfachchlorquecksilber auf; beträgt die Wassermenge 1667, so lösen sich unter denselben Umständen 3,3 Th. Einfachchlorquecksilber; bei 8333 Th. Wasser 2 Th. und bei 6666 Th. Wasser blofs 1,5 Th. Einfachchlorquecksilber. Auch hat der Luftzutritt Einfluss auf die reichlichere Bildung von Einfachchlorquecksilber. Wenn

sich unter obigen Umständen 50 Th. Kalomel mit 100 Salmiak, 100 Kochsalz und 1687 Th. ausgekochtem Wasser in einem offenen Gefäße befinden, so lösen sich 1,8 Th. Einfachchlorquecksilber, aber in einer verschlossenen Flasche bloß 0,5 Th. Hiernach entstehen über  $\frac{2}{3}$  des Einfachchlorquecksilbers durch den Sauerstoff der Luft, und  $\frac{1}{3}$  durch die Zersetzung des Kalomels. Auch liefert das auf nassem Wege bereitete Kalomel etwas mehr Einfachchlorquecksilber, als das Dampfkalomel, womit seine größere Wirksamkeit zusammenhängt. MIALHE (*J. Pharm.* 26, 108, und *N. Ann. Chim. Phys.* 5, 169). — Salmiaklösung wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf das Kalomel; das gebildete Einfachchlorquecksilber lässt sich durch Schütteln mit Aether ausziehen. Ein Gemenge von 8 Th. Kalomel mit 20 Salmiak und 20 Zucker, in einem Papier 8 Tage lang an einem feuchten Orte aufbewahrt, dann mit kaltem Wasser behandelt, liefert ein Filtrat, welches beim Schütteln dem Aether Einfachchlorquecksilber mittheilt. LAMOCQUE (*N. J. Pharm.* 4, 9). — Filtrirt man einige Mal die kalte Lösung von 1 Th. Salmiak in 1024 Th. Wasser durch 96 Th. fein gepulvertes Kalomel, so nimmt sie keine Spur Quecksilber auf. TH. MARTIUS (*Ann. Pharm.* 9, 197). — Nach LEPAGE (*J. Chim. med.* 18, 606) soll Salmiaklösung sogar bei 33 bis 60° in 48 Stunden kein Quecksilber aus dem Kalomel aufnehmen. — Nach SIMON (*Repert.* 53, 145) dagegen wird Kalomel beim Zusammenreiben mit Salmiak und wenig Wasser unter Entwicklung von Ammoniakgeruch rasch grau, und theilt dem Wasser Einfachchlorquecksilber mit. — Chlorkalium, Chlornatrium und einige andre Chlormetalle wirken dem Salmiak ähnlich, aber schwächer, PETTENKOFER, HENNEL. Bei der Sublimation mit Kochsalz wird das Kalomel nicht zersetzt. PETTENKOFER. Erst nach 10maligem Kochen von 1 Th. Kalomel jedes Mal mit 1 Th. Kochsalz und mit Wasser ist die Zersetzung des Kalomels vollständig. HENNEL. — Kochender wässriger salzsaurer Baryt und salzsaurer Kalk lösen nach PETTENKOFER höchstens eine Spur Sublimat auf, schwefelsaures Kali, Salpeter und Weinstein gar nichts. — Schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei der des menschlichen Körpers nehmen wässriges Chlorkalium und Chlornatrium aus Kalomel etwas Einfachchlorquecksilber auf. Bringt man bei 40 bis 50° einige Stunden lang 25 Th. Dampfkalomel mit der Lösung von 100 Th. der folgenden Chlormetalle in 833 Th. Wasser zusammen, so entstehen bei Anwendung von Salmiak 0,75, von Chlorkalium 0,25, und von Chlornatrium oder von Chlorbaryum 0,88 Th. Einfachchlorquecksilber. MIALHE. — 50 Th. Kalomel mit 100 Th. Chlornatrium oder Chlorkalium und 2083 Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterm Schütteln hingestellt, liefern erst nach 7 Tagen ein Filtrat, welches sich mit Hydrothion bräunt; da es aber an Aether kein Einfachchlorquecksilber abtrifft, so scheint es nicht dieses, sondern Kalomel gelöst zu enthalten. Unter denselben Umständen erhält man mit Chlorbaryum, Chlorcalcium oder Chlormagnesium ein Filtrat, welches sich nicht einmal mit Hydrothion bräunt. Aber beim Kochen aller dieser Chlormetalle löst sich, unter Abscheidung von Quecksilber, Einfachchlorquecksilber, durch Schütteln mit Aether ausziehbar. Hält jedoch das Chlorkalium oder Chlornatrium eine Spur von Iodmetall beigemischt, so färbt sich das Kalomel schon in der Kälte grau, und das wässrige Filtrat tritt an Aether Einfachchlorquecksilber nebst Einfachiodquecksilber ab. LAMOCQUE. — Nach WITTSTEIN löst sich das Kalomel größtentheils in schwefelsaurem Ammoniak, sehr wenig in salpetersaurem und bernsteinsaurem. — Aether zieht aus Kalomel kein Einfachchlorquecksilber aus. LASSAIGNE (*Ann. Chim. Phys.* 64, 103).

Das Kalomel geht Verbindungen ein mit trockner Schwefelsäure, mit Chlorschwefel und mit Ammoniak.

**B. Einfach-Chlor-Quecksilber.** — Aetzender Quecksilbersublimat, Aetzsublimat, Sublimat, salzsaurer Quecksilberoxyd, Mercurius sublimatus corrosivus, Deutochlorure de Mercure, Sublimé corrosif.

**Bildung.** 1. Beim Verbrennen des Quecksilbers im Chlorgase. — 2. Beim Zersetzen eines Quecksilberoxydsalzes durch verschiedene Chlormetalle. — 3. Beim Erhitzen von Quecksilberoxyd mit einigen wässrigen Chlormetallen. — Quecksilberoxyd mit salzsaurer Bittererde gekocht, löst sich unter Fällung der Bittererde. *BERZELIUS (Jahresber. 21, 142)*. — Beim Kochen mit einer verdünnten Lösung des salzsauren Kalkes wirkt das Quecksilberoxyd nicht ein; aber in einer concentrirten löst es sich unter Abscheidung weißer Flocken von Kalkhydrat; nach dem Einkochen zugesetztes Wasser löst jedoch wieder salzsauren Kalk auf, unter Abscheidung von Quecksilberoxyd, mit wenig Einfachchlorquecksilber verbunden, und mit etwas kohlensaurem Kalk gemengt. *HOCHSTÄTTER (J. pr. Chem. 27, 378)*. — Auch in warmer Kochsalz-Lösung löst sich Quecksilberoxyd, nach *MIALHE (s. u.)* und nach *BRANTY (J. Chim. med. 12, 651)* als Einfachchlorquecksilber, und die Flüssigkeit wird durch freies Natron alkalisch. — 4. Bei der Zersetzung des Quecksilberoxyduls, der Oxydulsalze und des Halb-Iodquecksilbers, -Bromquecksilbers oder -Chlorquecksilbers durch wässrige Chlormetalle. — 100 Th der folgenden Quecksilberverbindungen mit 100 Th. Kochsalz und 1667 Wasser 24 Stunden entweder bei 10 bis 20° oder bei 40 bis 50° zusammengestellt, liefern folgende Mengen von Einfachchlorquecksilber in der Lösung: Quecksilberoxydul bei 15° 1,9 Th., bei 40° 3,2 Th. Einfachchlorquecksilber. — (Quecksilberoxyd bei 15° 7,8 Th., bei 40° 26,7 Th.) — Halbiiodquecksilber bei 15°, so wie bei 40°, 0,8 Th. — Halbbromquecksilber bei 15° 1 Th., bei 40° 2,5 Th. (Bei abgehaltener Luft löst sich, wenigstens anfangs, Einfachbromquecksilber auf; bei Luftzutritt besteht die Hauptmasse des Gelösten aus Einfachchlorquecksilber.) — Schwefelsaures Quecksilberoxydul bei 15° 0,7 Th., bei 40° 2,9 Th. — Salpetersaures Quecksilberoxydul bei 15° 1,2 Th., bei 40° 2,3 Th. — Weinsaures Quecksilberoxydul bei 15° 1,3 Th., bei 40° 1,8 Th. — Essigsaures Quecksilberoxydul bei 15° 0,7 Th., bei 40° 1,3 Th. — *Mercurius solubilis* bei 15° 2,3 Th., bei 40° 3,7 Th. *MIALHE (N. Ann. Chim. Phys. 5, 176)*. — Auch beim Zusammenstellen von Quecksilber mit Wasser, welches Salmiak, Chlorkalium oder Chlornatrium gelöst enthält, bei Luftzutritt, löst sich etwas Einfachchlorquecksilber auf, um so mehr, je feiner das Quecksilber vertheilt ist, und je mehr Chlormetall gelöst ist. So geben 100 Th. laufendes Quecksilber mit 100 Kochsalz, 100 Salmiak und 1667 Wasser in 24 Stunden bei 15° 0,7 Th. Einfachchlorquecksilber; ist das Quecksilber extinguiert, so entstehen bei 40° 1,2 Th. Hieraus erklärt sich die Wirkung des metallischen Quecksilbers auf den menschlichen Körper. (?) *MIALHE (J. Pharm. 27, 680 und N. Ann. Chim. Phys. 5, 183)*.

**Darstellung.** 1. Gleiche Theile trocknes schwefelsaures Quecksilberoxyd und abgeknistertes Kochsalz werden sublimirt. *Schema 51. KUNDEL*. — 2. Oder: Gleiche Theile salpetersaures Quecksilberoxyd, abgeknistertes Kochsalz und calcinirtes Eisenvitriol. — 3. Oder: 3 Th. Quecksilber, mit 2 Kochsalz, 2 Salpeter und 4 calcinirtem Eisenvitriol extinguiert.  $\text{Hg} + \text{NaCl} + \text{KO}, \text{NO}^5 + \text{Fe}2\text{O}^3, 280^3 = \text{HgCl} + \text{NaO}, \text{SO}^3 + \text{EO}, \text{SO}^3 + \text{NO}^4 + \text{Fe}2\text{O}^3$ . Bei diesem alten holländischen Verfahren wird die freierwerdende Untersalpetersäure in Wasser-haltenden Vorlagen verdichtet, um dann als sogenanntes Sublimatwasser zur Bereitung des Quecksilberoxyds zu dienen. — 4. Oder: 10 Th. Quecksilber, 8 Kochsalz, 6 Braunstein, 11 Vitriolöl und 3 Wasser. So erhält man 12,35 Th. Sublimat *GRIGER (Berl. Jahrb. 1820, 346)*.  $\text{Hg} + \text{NaCl} + \text{MnO}^2 + 280^3 = \text{HgCl} + \text{NaO}, \text{SO}^3 + \text{MnO}, \text{SO}^3$ . Schon *FOURCROY* schlug dies Verfahren vor. — 5. Man erhitzt salpetersaures Quecksilber-

oxydul mit Salzsäure bis zur Wiederauflösung des gefällten Kalomels und erkältet zum Krystallisiren.  $\text{Hg}_2\text{O}, \text{NO}^5 + 2\text{HCl} = 2\text{HgCl} + 2\text{HO} + \text{NO}^4$ . — 6. Die Auflösung des Quecksilberoxyds in kochender verdünnter Salzsäure wird zum Krystallisiren wiederholt abgedampft und erkältet.

**Eigenschaften.** Xsystem 2 und 2gliedrig; Fig. 70; spaltbar nach p, u und u';  $u' : u = 93^\circ 44'$ ;  $u' : t = 133^\circ 8'$ . BROOKE. — Das sublimirte Einfachchlorquecksilber zeigt die Gestalt von Fig. 65; aber mit m-Flächen (zwischen u' und u), ferner mit Flächen zwischen i und i'; endlich mit Flächen zwischen u und m.  $u' : u = 93^\circ 52'$ ;  $u' : t = 133^\circ 4'$ ;  $i : i' = 142^\circ 45'$  [144°?];  $i : t = 108^\circ$ ; Fläche zwischen i und t: Fläche zwischen i' und t nach hinten =  $111^\circ 38\frac{1}{2}'$ ; Fläche zwischen i und t:  $t = 124^\circ 10\frac{1}{2}'$ . Die aus der weingeistigen Lösung durch langsames Verdunsten erhaltenen Krystalle zeigen Fig. 71; doch ist die Säule so verkürzt, dass sich die obere und die untere y-Fläche, welche vorherrschend sind, berühren. Hierbei ist  $u' : u = 86^\circ 12'$  (also  $u : u'$  nach hinten =  $93^\circ 48'$ );  $u : t = 133^\circ 6'$ ; y oben : y unten =  $71^\circ 55'$ ; t : y =  $90^\circ$ ; a' : a nach hinten =  $57^\circ 36'$ ; a : t =  $118^\circ 48'$ . MITSCHERLICH (Pogg. 28, 118). Die beim Abdampfen der wässrigen Lösung erhaltenen Krystalle sind platte, 4seitige, an den Enden mit 2 Flächen zugespitzte Säulen. Die im Handel vorkommenden, durch Sublimation erhaltenen durchscheinenden Kuchen zeigen grobkörnigen Bruch. — Spec. Gew. 5,4032 KARSTEN, 5,420 P. BOULLAY. Weis, durchscheinend bis durchsichtig. Schmilzt in der Hitze, kocht und verdampft dann etwas leichter, als Kalomel. Verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur, FARADAY. Seine wässrige Lösung röthet Lackmus. v. BONS-DORFF. Schmeckt scharf metallisch; sehr giftig. —

Hg	100	73,86	Quecksilberdampf	Maafs.	Spec. Gew.
Cl	35,4	26,14	Chlorgas	1	2,4543
HgCl	135,4	100,00	Sublimatdampf	1	9,3843
BRAAMC. u. SIQUEIRA. PROUST. BOADA. MEYER. ROSE. VIX.					
Oder:					
HgO	108	79,76	80,3	80,435	80,5
Cl—O	27,4	20,24	18,6	19,565	19,5
	135,4	100,00	98,9	100,000	100,0

**Zersetzungen.** 1. Seine wässrige Lösung setzt im Sonnenlichte etwas Kalomel ab, und lässt Sauerstoffgas und Salzsäure frei werden. BOULLAY (A. Gehl. 2, 98), J. DAVY. So wie der Lösung Salzsäure oder Salmiak beigelegt ist, so verhindert deren Affinität zum Einfachchlorquecksilber dessen Zersetzung; auch verändert es sich nicht, als Pulver dem Sonnenlichte dargeboten, J. DAVY. — 2. Phosphordampf, über erhitztes Chlorquecksilber geleitet, liefert Dreifachchlorphosphor und Quecksilber. H. DAVY. Phosphor mit der wässrigen Lösung erwärmt, bildet Phosphorquecksilber, Phosphorsäure und Salzsäure. BOULLAY. Aus der Lösung in Aether fällt Phosphor Kalomel, kein metallisches Quecksilber. FRIEDEL (Repert. 9, 259). — 3. Unterphosphorige Säure fällt aus der überschüssigen wässrigen Lösung des Sublimats Kalomel, aus der nicht überschüssigen metallisches Quecksilber. H. ROSE (Pogg. 9, 375). — 4. Phosphorwasserstoffgas, über das schwach erhitzte Einfachchlorquecksilber geleitet, gibt, unter heftiger Entwicklung von Salzsäure-Gas, ein



pomeranzengelbes Sublimat von Phosphorquecksilber, welches bei raschem Erhitzen in seine Bestandtheile zerfällt. H. ROSE. Aus der wässrigen Lösung fällt Phosphorwasserstoffgas gelbes Chlorquecksilber - Phosphorquecksilber. H. ROSE. — 5. Beim Erhitzen mit Schwefel entsteht Chlorschwefel und Schwefelquecksilber. Hierbei kann eine heftige Explosion erfolgen. PROUST (*Güb.* 25, 175). — 6. Schweflige Säure fällt aus der wässrigen Lösung, besonders in der Wärme, Kalomel und metallisches Quecksilber. Das Gemisch trübt sich in der Kälte erst in 24 Stunden, beim Erhitzen setzt es sogleich Kalomel ab, aber nur bei grossem Ueberschuss von oft erneuerter schwefliger Säure und wiederholtem Kochen wird alles Quecksilber als Kalomel gefällt. Das Gemisch aus schwefliger Säure und Sublimatlösung ist durch überschüssige Alkalien nicht fällbar, A. VOSSE (*J. pr. Chem.* 29, 278). Schwefligsaures Ammoniak ist auf die Sublimatlösung [in der Kälte?] ohne Wirkung, H. ROSE (*Pogg.* 33, 240); beim Kochen fällt es rasch glänzende Blättchen von Kalomel, welche bei längerem Erhitzen mit überschüssigem schwefligsauren Ammoniak grau, dann zu schwarzem metallischen Quecksilber werden; dieses vereinigt sich beim Erwärmen mit Salzsäure zu Kugeln, BRATHEN (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 81). — 7. Ueberschüssiges Hydrothion fällt aus der wässrigen Lösung schwarzes Einfachschwefelquecksilber; weniger Hydrothion gibt einen gelben, bald weiss werdenden Niederschlag, Verbindung von Einfachchlorquecksilber mit Einfachschwefelquecksilber. H. ROSE. Entsprechend wirken Hydrothionalkalien.

8. Viele Metalle, wie Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Nickel und Kupfer, entziehen auf trockenem Wege dem Einfachchlorquecksilber die Hälfte des Chlors, oder alles, und scheiden Kalomel oder Quecksilber ab, welches oft mit dem Ueberschusse des andern Metalls ein Amalgam bildet. — Arsen liefert Dreifachchlorarsen und ein braunes Sublimat, s. *Chlor- und Arsen-Quecksilber*. CAPITAINE (*J. Pharm.* 25, 549). — 3 Th. Antimon, mit 1 Th. Sublimat gut gemengt, und in einem Glase zusammengestampft, werden in  $\frac{1}{2}$  Stunde heiss und flüssig, OLAVS BORRICHJUS; so geben beim Erhitzen Dreifachchlorantimon und Quecksilber, wovon leicht ein Theil in feinen Kügelchen mit der Spiegelsglanzbutter übergeht. Etwa beigemengtes Arsen geht in Verbindung mit Kalomel als braunes Pulver über, welches sich aus der flüssig erhaltenen Spiegelsglanzbutter allmählig zu Boden setzt. CAPITAINE. — Zinn erzeugt mit Sublimat Zweifachchlorzinn und einen grauen Rückstand, welcher, ausser Einfachchlorzinn, Kalomel hält. CAPITAINE. — Silber entzieht blofs die Hälfte des Chlors, so dass sich Kalomel sublimirt und Chlorsilber bleibt. — Auch auf nassem Wege reduciren viele Metalle das Quecksilber. — Aus der wässrigen Sublimatlösung schlagen Zink, Kadmium, Arsen und Nickel das Quecksilber schnell und vollständig nieder, Eisen langsamer, Wismuth, Blei und Kupfer noch langsamer, und Antimon gar nicht; durch die meisten Metalle wird neben dem Quecksilber Kalomel gefällt, aber durch Zink, welches sich ganz verquickt, durch Kadmium, welches schöne Nadeln von Amalgam bildet, und durch Eisen wird blofs Quecksilber niedergeschlagen. FIACKE (*Pogg.* 9, 258). — Das Kupfer fällt aus, mit Aetzsulphat gesättigtem, Wasser ein Gemenge von Kalomel und Kupferoxyd [?], und bedeckt sich mit einer fest anhängenden schwarzen Schicht; concentrirte Salzsäure gibt damit eine grüne Lösung, in welcher etwas Kalomel schwimmt, und auf dem Kupfer bleibt reines Quecksilber; ist die Sublimatlösung mit Salzsäure gemischt, so setzt sich neben Quecksilber nur wenig Kupferoxyd auf das Kupfer ab, so dass es beim Reiben sogleich verquickt erscheint. Die weingelbige und ätheri-

sche Lösung des Sublimats verhält sich der wässrigen ähnlich. A. VOGEL (J. pr. Chem. 8, 107). — Auch CAUGAL (J. Chim. med. 5, 358) erhielt mit der wässrigen Lösung neben Quecksilber Flocken von Kalomel. [Bei längerer Einwirkung geht das Einfachchlorkupfer in Halbchlorkupfer über.] — In einer mit Salzsäure versetzten Lösung von 1 Th. Sublimat in 1000 Th. Wasser bedeckt sich das Kupfer sogleich mit weißer Metallhaut; bei 50000 Wasser, ohne Salzsäurezusatz, wirkt das Kupfer in der Kälte nicht ein, färbt sich beim Kochen goldgelb, und beim Kochen unter Salzsäurezusatz grau, durch, unter dem Mikroskop zu erkennende, Quecksilberkügelchen. Um diese mit dem bloßen Auge wahrnehmen zu können, darf die Wassermenge bloß 12000 bis 15000 betragen. REINACH (J. pr. Chem. 24, 249). — Silber fällt aus der Lösung Kalomel, unter Bildung von Chlorsilber. A. VOGEL. Das Chlorsilber ist jedoch nicht das weisse, sondern das schwarze, silberreichere. WETZLAR (Schw. 52, 475). — 9. Arsenwasserstoffgas, durch Aetzsublimatlösung geleitet, fällt einen braungelben Körper ( $\text{Hg}^3\text{As}$ ,  $3\text{HgCl}$ ). H. ROSK. — 10. Viele Schwefelmetalle, mit der wässrigen Lösung gekocht, schlagen, indem sie sich in Chlormetall verwandeln, dasselbe Chlor- und Schwefel-Quecksilber nieder, wie ungenügendes Hydrothion. So verhalten sich frisch gefälltes Einfachschwefel-Zinn, -Kadmium, -Zinn, -Blei, -Eisen und -Kupfer [ $2\text{ZnS} + 3\text{HgCl} = 3\text{ZnCl} + 2\text{HgS}$ ,  $\text{HgCl}$ ]; auch mit dem Spießglanzschwefel verhält es sich so.  $2\text{SbS}^3 + 15\text{HgCl} = 2\text{SbCl}^3 + 5(2\text{HgS}$ ,  $\text{HgCl})$ . Die auf trockenem Wege dargestellten und die natürlich vorkommenden Schwefelmetalle wirken äusserst langsam auf wässrigen Sublimat; Zinnblende und Grauspießglanz erz nicht merklich. PAGENSTECHEK (Repert. 62, 25; 73, 1). — Die Zersetzung des Einfachchlorquecksilbers mit Schwefelarsen auf trockenem Wege s. bei Chlor-Schwefelquecksilber.

11. Kleine Mengen von salzsaurem Zinnoxidul fallen aus der Sublimatlösung Kalomel, grössere scheiden Quecksilber als schwarzes Pulver aus. Zugleich entstehen weisse Flocken von Zinnoxid [durch Luftzutritt]. A. VOGEL (Kastn. Arch. 23, 79). Auch aus der weingelblichen Lösung fällt salzsaures Zinnoxidul Kalomel. WINCKLER (Repert. 35, 123). Die Lösung von 1 Th. Einfachchlorquecksilber in 500 Wasser färbt sich mit salzsaurem Zinnoxidul schwarzgrau, die in 10000 oder 20000 Th. Wasser färbt sich grau und gibt in 24 Stunden einen Niederschlag. BOSTOCK (Edinb. med. and surg. J. 1825, Jan. 1). Selbst bei 40000 Th. Wasser erfolgt noch graue Färbung. GEIGER (Mag. Pharm. 11, 21). — In Salzsäure gelöstes Halbchlorkupfer fällt nach PROUST Kalomel; ich erhielt bloß einen Niederschlag von Halbchlorkupfer, leicht in Salzsäure löslich; auch arsenige Säure fällt kein Kalomel.

12. Beim Erhitzen des trocknen Einfachchlorquecksilbers mit ätzenden (oder kohlensauen) fixen Alkalien erhält man Sauerstoffgas (und Kohlensäure), sublimirtes Quecksilber und Chloralkalimetall. — Die wässrige Lösung gibt mit Ammoniak einen weissen Niederschlag von Chlor- und Amid-Quecksilber, mit fixen Alkalien, auch den erdigen, wenn sie im Ueberschuss einwirken, einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd, und wenn ihre Menge ungenügend ist, einen rothbraunen von Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber. — Völlig gesättigtes zweifach kohlensaures Kali oder Natron gibt mit der Sublimatlösung einen weissen Niederschlag, welcher in einigen Minuten röthlich, dann tief purpurroth wird, SCHINDLER, und rothes Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber ist. WINCKLER (Repert. 36, 250). — Auch Bittererde fällt Oxyd, GEIGER (Mag. Pharm. 17, 65); hält jedoch die Lösung ein überschüssiges Chloralkalimetall, so wird sie nicht mehr durch Bittererde gefällt.

MIALHE (*N. Ann. Chim. Phys.* 5, 179). Ueberschüssige kohlensaure Bittererde fällt die Lösung rothgelb. GEIGER. — Die Gegenwart verschiedener organischer Stoffe in der Sublimatlösung erschwert die Fällung und ändert die Farbe des Niederschlags. Bei Gegenwart von concentrirter Essigsäure wird die Sublimatlösung durch überschüssiges Kali nur langsam weiß getrübt, und behält Quecksilber gelöst. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 29, 277). — In einer Sublimatlösung, welche viel Zucker oder arabisch Gummi hält, erzeugt Kalkwasser keinen Niederschlag. A. VOGEL (*N. Tr.* 3, 2, 559), STRILKE (*Repert.* 3, 105); oder erst nach längerer Zeit einen gelblichen, der sich allmählig schwärzt, FLASHOF (*N. Tr.* 4, 2, 453), BUCHNER (*Repert.* 3, 106).

13. Viele organische Verbindungen schlagen aus der wässrigen Lösung, besonders bei Einwirkung des Lichtes oder der Wärme entweder metallisches Quecksilber oder Kalomel nieder. — Amcienssaures Kali fällt bei 50 bis 80° Kalomel, bei anhaltendem Kochen Quecksilber. v. BONDORFF (*Pogg.* 38, 80). Amcienssaures Natron fällt beim [kürzern?] Kochen höchst fein vertheiltes Kalomel, kein Metall. DÖNNERIKER (*Ann. Pharm.* 3, 142), WINCKLER (*Jahrb. d. Pharm.* 6, 350). — Einfachweinsaures Kali und Brechweinstein fällen auch im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur Kalomel, beim Erwärmen jedoch mehr. BRANDEN (*Ann. Pharm.* 11, 88). — Die Lösung des Sublimats in wässrigem Weingeist (nicht die in absolutem Weingeist oder in Aether) setzt im Sonnenlichte Kalomel ab. Unter Terpenthinöl bleibt der Sublimat im Lichte unverändert. J. DAVY (*Phil. Trans.* 1822, 357; auch *N. Tr.* 10, 1, 188) Schon BOULLAY (*A. Gehl.* 2, 101) erhielt Kalomel mit wässrigem Weingeist. — Die Lösung des Sublimats in, von ätherischen Pflanzen abdestillirtem Wasser setzt im Lichte Kalomel ab. BOULLAY. Zucker fällt beim Kochen aus der Sublimatlösung Kalomel. A. VOGEL. — Die wässrige Lösung von 1 Th. Sublimat in 160 Th. Mucilago Gummi arabici trübt sich in einigen Stunden, und gibt in 6 Tagen wenig grauen Bodensatz, der sich mit Ammoniak schwärzt; eben so verhält sich der Sublimat mit dem Eibischabsud. 1 Th. Sublimat, in 160 Th. Sassaaparilldecoct gelöst, gibt sogleich eine starke braune Trübung und nach 24 Stunden ist der meiste Sublimat gefällt. Der Niederschlag schwärzt sich mit Ammoniak. Aehnlich verhält sich der Sublimat mit einer Lösung von *Succus Liquiritiae* oder von *Extractum Trifolii fibrini*, nur bleibt viel mehr Sublimat gelöst. — Glüht man gelinde ein Gemenge von Sublimat mit feuchter Kohle, oder mit Kohle und Citronenöl, oder mit Citronenöl für sich, oder mit Zucker, oder mit Brod, so erhält man unter Salzsäureentwicklung metallisches Quecksilber. Trockne Kohle reducirt das Quecksilber nicht, auch wenn man Wasserstoffgas darüber leitet. NEVINS (*Phil. Mag.* J. 13, 431).

14. Erhitztes Vitriolöl zersetzt nur einen geringen Theil des Einfachchlorquecksilbers in schwefelsaures Quecksilberoxyd, während der größere unzersetzt verdampft. A. VOGEL (*Schw.* 38, 62), MOHR (*Ann. Pharm.* 31, 185). Nach J. DAVY erfolgt gar keine Zersetzung.

Das Einfachchlorquecksilber löst sich in 18,5 Th. Wasser von 14°, J. DAVY, in 2 bis 3 kochendem zu einer wasserhellen Flüssigkeit. — Es löst sich in 630 Th. Vitriolöl und in mehr als 500 Th. heisser Salpetersäure von 1,41 spec. Gew. J. DAVY. — Es geht Verbindungen ein mit Salzsäure, Quecksilberoxyd, Phosphorquecksilber, Schwefelquecksilber, schwefelsaurem Quecksilberoxyd, Iodquecksilber, Amidquecksilber und Ammoniak, ferner mit vielen basischen Chlormetallen zu

Chlorsalzen, den *Chlorohydrargyraten* v. BONDORFFS, in welchem es die Rolle einer Säure übernimmt, und wobei es seine lackmusröthende Eigenschaft verliert. — Es löst sich in 3 Th. Weingeist, in 4 Aether, und auch reichlich in flüchtigen Oelen.

**C. Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber.** — 1. Man kocht Quecksilberoxyd mit Sublimatlösung. DONOVAN, GROUVELLE. — Man kocht 1 Th. fein gepulvertes Oxyd mit der Lösung von 1 Th. Sublimat, bis nach ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde das Oxyd schwarz geworden ist; beim Erkalten schiefst noch etwas von dieser Verbindung an. So nehmen 540 Th. (5 At.) Quecksilberoxyd 272,16 Th. (3 At.,  $2 \cdot 135,4 = 270,8$ ) Einfachchlorquecksilber auf, und bilden 812,16 Th. Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber. Kocht man 1 Th. Quecksilberoxyd mit 4 Th. in Wasser gelösten Sublimat, so schäumt die Flüssigkeit stark, und das Oxyd verändert selbst in 2 Stunden wenig seine Farbe. KÖRN (*Schw.* 61, 242). — Man kocht 324 Th. (3 At.) durch Fällung mit Kali erhaltenes Oxyd mit der Lösung von 136 Th. (1 At.) Sublimat. Hierbei tritt fast aller Sublimat ans Oxyd, so dass sich aus der übrigen Flüssigkeit nur noch 3 Th. Oxyd fällen lassen. Um aus der gebildeten krystallischen Verbindung das etwa noch vorhandene freie Oxyd zu entfernen, kocht man sie mit einem Gemisch von 50 Th. Salzsäure und viel Wasser aus. R. PHILLIPS (*Phil. Mag. Ann.* 7, 130). — 2. Man erwärmt gelinde ein Gemenge von 4 [?] At. Quecksilberoxyd und 1 At. Einfachchlorquecksilber, oder setzt es so lange der Luft bei gewöhnlicher Temperatur aus, bis es in eine dunkelbraune krystallische Verbindung übergegangen ist. THAULOW (*J. pr. Chem.* 31, 370). — 3. Man fällt Sublimatlösung durch eine unzureichende Menge von fixem Alkali und kocht einige Zeit das gefällte Oxyd mit der übrigen Sublimatlösung. GROUVELLE (*Ann. Chim. Phys.* 17, 42). — 4. Man fällt die Sublimatlösung in der Kälte durch einfach oder doppelt kohlensaures Kali oder Natron. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 16, 669). Wendet man überschüssiges kohlensaures Alkali an, so ist der Niederschlag ein rothes Pulver, und die Flüssigkeit hält nur noch Spuren von Quecksilber; bei unzureichendem kohlensauren Alkali entsteht zuerst dasselbe rothe Pulver, hierauf setzen sich kleine braune Krystalle, ganz von derselben Zusammensetzung, ab. Wird die Sublimatlösung zuvor mit Kochsalz gemischt, so dass die sich schwerer zersetzende Verbindung des Chlorquecksilbers mit Chlornatrium entsteht, so erhält man nach vorausgegangener weißer Trübung die Verbindung allmählig bloß in braunen Krystallen. Man kann zwar die Bildung dieser Krystalle durch Erhitzen beschleunigen, sofern dieses die Kohlensäure aus dem zweifachkohlensauren Alkali austreibt, und dadurch dessen zersetzende Wirkung auf das Chlorquecksilber vermehrt; aber, so wie man über 40° erhitzt, mengen sich dem Niederschlage veränderliche Mengen von freiem Quecksilberoxyd bei, und er erscheint mehr roth und glimmerartig. SOUBEIRAN. — 5. Man kocht Sublimatlösung mit kohlensaurem Kalk. PHILLIPS. Auch bei großem Ueberschuss des kohlensauren Kalks bleibt ein Theil des Einfachchlorquecksilbers, in Verbindung mit Chlorcalcium, unzersezt in der Lösung. Stücke von Doppelspath erzeugen bei gewöhnlicher Temperatur in Sublimatlösung erst in Monaten einige, fest anhängende Krystalle; gepulverter Marmor wirkt schneller und liefert deutliche Krystalle. PHILLIPS. — 6. Man leitet Chlorgas durch in erhitztem Wasser vertheiltes Quecksilberoxyd. 100 Th. Quecksilberoxyd geben hierbei 58 Th. violettbraunes Krystallpulver. Im Wasser findet sich Einfachchlorquecksilber und chlorsaures Quecksilberoxyd gelöst. BRAAMCAMP u. SIQUEIRA. — Man kann auch Chlorhydrat

in der Kälte mit Quecksilberoxyd mengen, welches sich unter Entwicklung unterchloriger Säure in schwarze glänzende Flitter verwandelt. H. THAULOW (*J. pr. Chem.* 81, 370). — Chlorgas, über gelind erwärmtes Quecksilberoxyd geleitet, liefert die Verbindung unter Sauerstoffgasentwicklung und Sublimation von etwas Einfachchlorquecksilber. Gm. — 7. Man fällt Sublimatlösung durch wässrigen Chlorkalk. — 8. Quecksilber verwandelt sich sowohl in gasförmiger als in wässriger unterchloriger Säure ohne Gasentwicklung in ein Oxychloret. BALARD. Wohl in ein Gemenge der hier betrachteten Verbindung mit freiem Chlorquecksilber:  $6\text{Hg} + 3\text{ClO} = \text{HgCl} + 5\text{HgO} + 2\text{HgCl}$ . — Auch sublimirt sich diese Verbindung beim Kochen einer Auflösung des Quecksilberoxyds in Salzsäurehaltender Salpetersäure. PAISSÉ (*A. Gehl.* 5, 654).

Braunschwarze glänzende, etwas durchsichtige kleine Krystalle, nach PHILLIPS mit rhombischen Flächen; oder rothbraunes Pulver.

			SOUBEIRAN.	PHILLIPS.	THAULOW.
4Hg	400	87,07	87,50	86,58	88,79
Cl	35,4	7,71	7,12	6,85	7,68
30	24	5,23			3,53
HgCl, 3HgO	459,4	100,00			100,00

Nach KÜHN ist die Verbindung:  $2\text{HgCl}, 5\text{HgO}$ ; nach THAULOW:  $\text{HgCl}, 4\text{HgO}$ ; nach GROUVELLE:  $\text{HgCl}, 5\text{HgO}$ ; und nach PHILLIPS:  $2\text{HgO}, \text{HCl}$ . WINCKLER erhielt durch Fällen des Aetzsublimats mit zweifachkohlessaurem Natron einen Niederschlag, welcher 72,56 Proc. Oxyd auf 24,94 Proc. Chlorquecksilber hielt.

Zersfällt noch unter der Rothglühhitze in Sauerstoffgas, in sublimirtes Einfachchlorquecksilber, mit wenig Kalomel gemengt, und zurückbleibendes Oxyd. Das Sauerstoffgas und das Kalomel entsteht, weil das Chlor sich vom Quecksilberoxyd noch einen Theil des Metalls aneignet, und wohl um so reichlicher, je rascher erhitzt wird. — 100 Th. der Verbindung liefern bei dieser Zersetzung 20 Proc. Einfachchlorquecksilber, mit wenig Kalomel gemengt und 80 Proc. Oxyd, BRAAMCAMP; — nach PROUST: 35 Proc. sublimirtes Chlorquecksilber; — nach GROUVELLE: 0,51 bis 1,45 Proc. Sauerstoffgas, 34,93 bis 34,35 sublimirtes Gemenge von viel Kalomel und sehr wenig Einfachchlorquecksilber und 64,56 bis 64,20 Oxyd. — Das Verhältniss des Kalomels zum Einfachchlorquecksilber ist veränderlich, und oft ist letzteres vorherrschend. SOUBEIRAN — Nach PHILLIPS entwickelt die Verbindung noch nicht bei  $106^\circ$ , aber bei höherer Temperatur etwas Wasser; hierauf gibt sie ein Sublimat erst von Einfachchlorquecksilber, dann von Quecksilber [wohl weil das zurückbleibende Oxyd bis zur Zersetzung erhitzt wurde] und Kalomel. — Die Verbindung liefert beim Glühen mit Kalihydrat Sauerstoffgas, Quecksilber und Chlorkalium. SOUBEIRAN. — Wässriges Kali scheidet aus ihr alles Quecksilber als Oxyd ab. — Mit angesäuerter salpetersaurer Silberlösung erwärmt, liefert sie Chlor Silber. SOUBEIRAN. — In einem Strom von trockenem Ammoniakgas verwandelt sie sich bei  $150^\circ$  unter Wasserbildung in gelbes Quecksilberoxyd-Chlor- und Amidquecksilber. ULLGREN (*Pogg.* 49, 394).

Die Verbindung löst sich sehr wenig in kaltem Wasser zu einer Flüssigkeit, welche geröthetes Lackmus bläut. GUIBOUT (*J. Chim. med.* 8, 379). In kochendem Wasser löst

sie sich etwas mehr, beim Erkalten in dunkelbraunen Krystallkörnern anschießend. DONOVAN.

Kocht man wässrige Sublimatlösung mit wenig Quecksilberoxyd, so löst sich dieses, wie bereits Proust fand, auf; die Auflösung trübt sich beim Erkalten und setzt Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber ab.

**D. Salzsäures Einfach-Chlorquecksilber** oder **säures salzsäures Quecksilberoxyd**. — 135,4 Th. (1 At.) Einfach-Chlorquecksilber lösen sich bei 23,3° in 67,7 Th. (1 At.) Salzsäure von 1,158 spec. Gew. unter Wärmeentwicklung zu einer Flüssigkeit, welche 2,412 spec. Gew. zeigt, und bei der Erkältung um wenige Grade sogleich zu einer festen, perlgänzenden, aus Nadeln bestehenden Masse, gesteht, welche schon in der warmen Hand sogleich wieder schmilzt, und sowohl beim Aussetzen an die Luft, als beim Erhitzen Salzsäure und Wasser verliert und Einfachchlorquecksilber läßt. J. DAVY (*Phil. Transact.* 1822, 361). — Die Krystalle halten 2 At. Chlorquecksilber auf 1 Salzsäure. Bei stärkerm Erhitzen löst 1 At. Salzsäure 4 At. Chlorquecksilber auf; Wasser schlägt einen Theil desselben nieder. BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 84, 248).

**E. Chlorsaures Quecksilberoxydul**. — Das Quecksilberoxydul löst sich anfangs in der wässrigen Chlorsäure auf, worauf das Salz in grünlichgelben Körnern von schwachem Metallgeschmack niederfällt. — Es verpufft auf heissem Platin mit rother Flamme, unter Entwicklung von Sauerstoffgas und Bildung von Quecksilberoxyd und Einfachchlorquecksilber. Es ist sehr wenig in kochendem Wasser löslich. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 95, 108).

**F. Chlorsaures Quecksilberoxyd**. — 1. Man löst Quecksilberoxyd in mäßig erwärmter Chlorsäure und erkaltet zum Krystallisiren. VAUQUELIN. — 2. Man erhitzt Quecksilberoxyd mit oft erneuertem wässrigen Chlor, und dampft die vom Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit ab, wobei sie Krystalle von Aetzsublimat absetzt, und in der Mutterlauge chlorsaures Quecksilberoxyd läßt. BRAAMCAMP u. SIQUEIRA. — Kleine Nadeln, lackmusröthend, vom Geschmack des Sublimats; beim Erhitzen in Sauerstoffgas, Einfachchlorquecksilber, Kalomel und Quecksilber zerfallend. VAUQUELIN. — Das Salz verpufft nicht auf glühenden Kohlen, entzündet bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelantimon, mit dem es gemengt wird, und funkelt beim Uebergießen mit Vitriolöl, welches sich gelb färbt. An der Luft zerfließt es. BRAAMCAMP u. SIQUEIRA.

**G. Ueberchlorsaures Quecksilberoxydul**. — Die Lösung des Quecksilberoxyduls in der wässrigen Säure gibt beim Abdampfen kleine, zu Büscheln vereinigte, luftbeständige Säulen, welche auf glühenden Kohlen verpuffen, und deren Lösung mit Ammoniak einen schwarzen Niederschlag gibt. SERULLAS.

**H. Ueberchlorsaures Quecksilberoxyd**. — Man sättigt die erwärmte Säure mit Oxyd, wobei sie doch noch Lackmus

röthet, dampft das Filtrat stark ab, und überlässt es in der Darre bei 25° sich selbst. So entstehen wasserhelle gerade Säulen und Tafeln. Das Salz ist sehr zerfließlich; seine Lösung gibt mit Kali einen rothgelben, mit Ammoniak einen weissen Niederschlag, und mit Weingeist einen weissen Niederschlag, der sich zu rothem Oxyd vereinigt; die von letzterm Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit lässt beim Abdampfen ein Gemisch von Oxydsalz und Oxydulsalz. SKRULAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 306).

**I. Chlorquecksilber – Phosphorquecksilber oder Chlor- und Phosphor-Quecksilber.** — Man leitet durch die wässrige oder weingeistige Lösung des Einfachchlorquecksilbers Phosphorwasserstoffgas.  $6\text{HgCl} + \text{PH}_3 = \text{Hg}_3\text{P}, 3\text{HgCl} + 3\text{HCl}$ . Reines Phosphorwasserstoffgas wird völlig absorbirt, die ersten Blasen machen oft einen schwärzlichen Niederschlag, der aber bald gelb wird. Hält man bei der Fällung die Luft ab, und lässt man einen Theil des Chlorquecksilbers unzersetzt, so hält die Flüssigkeit weder phosphorige noch Phosphorsäure, aber freie Salzsäure, die jedoch den Niederschlag nicht löst. Bei genug Phosphorwasserstoffgas wird alles Quecksilber niedergeschlagen; die im Anfang der Arbeit gefällte Verbindung kommt mit der zuletzt gefällten ganz überein. — Der Niederschlag wird auf dem Filter schnell mit kaltem Wasser gewaschen, bis das ablaufende nicht mehr Silberlösung trübt, zwischen Kiefspapier ausgepresst, im Vacuum über Vitriolöl getrocknet, und in damit gefüllten gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

**Gelbes Pulver.** — Liefert beim Erhitzen in einer Retorte viel salzsaures Gas (bisweilen mit Wasserstoffgas, Phosphorwasserstoffgas und, besonders bei raschem Erhitzen, mit Phosphordampf gemengt), 77,59 Proc. metallisches Quecksilber und einen Rückstand von ungeschmolzener Phosphorsäure. Nur, wenn es nicht ganz getrocknet war, entwickelt es auch Spuren von Wasser. — [Sollte es, möglichst trocken, und behutsam erhitzt, nicht bloß in Quecksilber, Salzsäure und phosphorige Säure zerfallen?  $\text{Hg}_3\text{P}, 3\text{HgCl} + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{Hg} + 3\text{HCl} + \text{PO}_3$ .] — Vor dem Löthrohr erhitzt, zeigt es anfangs eine grüne Phosphorflamme. — Mit Wasser von 60 bis 70° gewaschen, wird es grau durch reducirtes Quecksilber, und durch Kochen mit Wasser zerfällt es völlig in Quecksilber und eine quecksilberfreie Lösung von Salzsäure und phosphoriger Säure. Dieselbe Zersetzung erfolgt allmählig bei gewöhnlicher Temperatur, wenn sich das Pulver unter Wasser befindet, oder der feuchten Luft ausgesetzt ist. Concentrirtes Kali schwärzt sogleich das gelbe Pulver, scheidet beim Kochen alles Quecksilber metallisch ab, und nimmt Salz- und phosphorige Säure auf. — Hydrothiongas, durch das in Wasser vertheilte gelbe Pulver geleitet, verwandelt es in ein schwarzes Gemenge von Quecksilber, Schwefelquecksilber und etwas Phosphorquecksilber, welches der Zersetzung durch das Wasser entging; aber von letzterer Zersetzung rührt die phosphorige Säure her, welche sich neben der Salzsäure in der wässrigen Flüssigkeit befindet. — Mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, geht das gelbe Pulver unter Stickoxydentwicklung in 86,77 Proc. Kalomel über; das Filtrat hält 9,20 Proc. Phosphorsäure und daneben nur

noch so viel Quecksilber und Chlor, als 5,41 Proc. Kalomel entspricht, so dass sämtliches Kalomel 92,18 Proc. beträgt. H. ROSE (Pogg. 40, 75).

			H. ROSE.
6Hg	600	78,47	78,52
P	31,4	4,11	4,04
3Cl	106,2	13,89	13,65
3H <sub>2</sub> O	27	3,53	
Hg <sup>3</sup> P, 3HgCl + 3Aq =		764,6	100,00

I. *Chlorquecksilber - Schwefelquecksilber oder Chlor- und Schwefelquecksilber.* — 1. Man fällt Aetzsublimatlösung durch eine ungenügende Menge von Hydrothiongas. Der zuerst durch überschüssiges Schwefelquecksilber schwarz, braun oder gelb gefärbte Niederschlag färbt sich, besonders beim Schütteln, durch Aufnehmen von mehr Chlorquecksilber bald weiß. — 2. Man fällt aus einem Theile der Sublimatlösung durch überschüssiges Hydrothion alles Quecksilber, und kocht das noch feuchte Schwefelquecksilber mit frischer überschüssiger Sublimatlösung, bis es weiß geworden ist. Vorher getrocknetes schwarzes Schwefelquecksilber, so wie Zinnober, verändert sich nicht in kochender Sublimatlösung. Kocht man das feuchte schwarze Schwefelquecksilber im Ueberschuss mit Sublimatlösung, so verliert diese alles Quecksilber.

Weißes Pulver oder zerreibliche Masse dem weißen Präcipitat ähnlich.

Zerfällt bei langsamem Erhitzen in einem Glasrohr in Einfachchlorquecksilber, welches sich oben, und in Zinnober, welcher sich unten sublimirt; bei raschem Erhitzen mischt sich dem sublimirten Einfachchlorquecksilber etwas unzersetzte Verbindung bei, welche beim Auflösen in Wasser zurückbleibt. — Wird, in Wasser vertheilt, durch Hydrothiongas unter Abscheidung von Salzsäure, in schwarzes Schwefelquecksilber verwandelt. Schwärzt sich in wässrigem Kali oder Natron, schneller beim Erhitzen, unter Abtreten von Chlor; eben so in wässrigem kohlensauren Kali oder Natron, nur dass diese in der Kälte sehr langsam wirken. — Liefert, in einem Strom von Chlorgas erhitzt, Chlorschwefel und Einfachchlorquecksilber.  $2\text{HgS}, \text{HgCl} + 3\text{Cl} = 3\text{HgCl} + \text{S}^2\text{Cl}$ . — Wird durch kochende Salpetersalzsäure sogleich zersetzt, wobei sich der meiste Schwefel in Schwefelsäure verwandelt. Löst und zersetzt sich nicht in kalter oder heißer, verdünnter oder concentrirter Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure. H. ROSE (Pogg. 13, 59). vgl. LAGNESTECHE (Repert. 73, 1).

			H. ROSE, im Mittel.
2Hg	300	81,66	81,70
2S	32	8,71	8,76
Cl	35,4	9,63	9,96
2HgS, HgCl		367,4	100,00
			99,73

K. *Schwefelsaures Halbchlorquecksilber.* — Kalomel (nicht Sublimat) absorbiert den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure, und bildet damit eine durchscheinende Masse. H. ROSE (Pogg. 44, 325).



**L. Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Einfachchlorquecksilber.** — Das schwefelsaure Quecksilberoxyd, welches nicht für sich schmilzt, gibt mit Einfachchlorquecksilber ein schmelzbares Gemisch. MOHR (*Ann. Pharm.* 31, 169).

**M. Chlor-Schwefelquecksilber.** — *Chlorohyposulfite mercurouz.* — 1. Man erhitzt ein inniges Gemeng von 94 Th. Sublimat und 6 Schwefel sehr gelinde in einer mit einem Trichter bedeckten Porcellanschale und nimmt die Schale von Zeit zu Zeit vom Feuer, um die auf der Oberfläche des Gemenges ausgewitterte Krystallschicht abzuheben. Hierbei entwickelt sich nur höchst wenig Chlorschwefel. — 2. Man mengt gepulvertes Kalomet mit [Einfach-?] Chlorschwefel zu einem Teige, stellt diesen 24 Stunden lang in einem verschlossenen Gefäße hin, und erwärmt dann gelinde, wobei zuerst der überschüssige Chlorschwefel verdampft, hierauf der Rückstand roth wird, und sich sublimirt. — 3. Man erhitzt ein Gemenge von Einfachchlorquecksilber und Fünfschwefelarsen in einer Retorte; zuerst geht Dreifachchlorarsen über; hierauf sublimirt sich das Chlorschwefelquecksilber in sehr regelmässigen Krystallen, unter gleichzeitiger Bildung von Zinnober.  $7\text{HgCl} + \text{AsS}_5 = \text{AsCl}_3 + 3\text{HgS} + 2(\text{Hg}^2\text{Cl}, \text{SCl})$ .

Blassgelbe rectanguläre Säulen und Nadeln, bisweilen mit abgestumpften längeren Endkanten; in der Hitze zu einer braunen Flüssigkeit schmelzbar, welche kocht, und ohne alle Zersetzung verdampft. — Wasser zieht daraus augenblicklich Einfachchlorquecksilber, unter Abscheidung des Schwefels in Gestalt eines körnigen Pulvers. CAPITAINE (*J. Pharm.* 25, 525 u. 586; auch *J. pr. Chem.* 18, 422)

			CAPITAINE.
2Hg	200	69,74	69,00
S	16	5,59	5,65
2Cl	70,8	24,68	24,67
Hg <sup>2</sup> Cl, SCl	286,8	100,00	99,32

**N. Chlorquecksilber-Iodquecksilber oder Chlor- und Iod-Quecksilber.** —  $\text{HgJ}$ ,  $2\text{HgCl}$ . — Man trägt in die kochende wässrige Sublimatlösung so lange Einfachiodquecksilber, als es sich löst, und lässt zum Krystallisiren erkalten. — Weissc, zackige, farrenkrautartige Blättchen. — Die wässrige Lösung dieser Verbindung gibt bei Zusatz von Salmiak und kohlensaurem Natron einen Niederschlag von weissem Präcipitat, während Iodnatrium gelöst bleibt. LIEBIG (*Schr.* 49, 353).

Die völlig mit Iodquecksilber gesättigte Sublimatlösung setzt beim Erkalten bloß ein gelbes Pulver ab, welches 64,15 Th. (1 At.) Einfachiodquecksilber auf 35,85 Th. (1 At.) Einfachchlorquecksilber enthält, und welches sich von selbst bald zersetzt, die rothe Farbe des Einfachiodquecksilbers annehmend. Ist dagegen die Sublimatlösung weniger mit Iodquecksilber beladen, so bilden sich beim Erkalten nach dem gelben Niederschlage auch blassgelbe Krystalle, welche sich ebenfalls röthen. P. BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, 340). — LAROCQUE (*N. J. Pharm.* 4, 15) erhielt gelegentlich eine ähnliche Verbindung, in theils rothen, theils gel-

ben, sich bald röthenden, Nadeln sublimirt, worin sich neben dem Iod Chlor nachweisen liefs.

Die in der Kälte mit Iodquecksilber gesättigte Sublimatlösung liefert beim Abdampfen und Erkalten farblose Nadeln, 96,07 Th. (40 At.) Sublimat auf 9,98 Th. (1 At.) Iodquecksilber haltend. LASSAIGNE. — Fügt man zu der wässrigen oder weingeistigen Iodlösung so lange Sublimatlösung, bis erstere fast ganz entfärbt ist, und dampft bei gelinder Wärme ab, so erhält man beim Erkalten weisse, seidenglänzende, nach Art eines Federbarts vereinigte Nadeln, in der Wärme völlig, ohne Zersetzung verdampfbar, welche 97,88 Th. (40 At.) Einfachchlorquecksilber auf 9,19 Th. (1 At.) Iod enthalten [ohne Zweifel als Iodquecksilber; das durch das Iod aus dem Sublimat frei gemachte Chlor bildete wahrscheinlich Chloriod] (bei überschüssigem Iod sind die Nadeln röthlich, durch beigemengtes Iodquecksilber, von welchen sie durch Auflösen in Wasser, und Filtriren befreit werden). Die wässrige Lösung der Nadeln gibt im Allgemeinen die Reactionen des Aetzsublimats; mit Ammoniak gibt sie einen gelbweissen Niederschlag, der sich mit der Zeit bräunt. Die Lösung bläut nicht das Stärkmehl, auch nicht bei Zusatz von Chlor oder schwefliger Säure. LASSAIGNE (*Ann. Chim. Phys.* 68, 106; auch *J. Chim. med.* 13, 11). Sollte LASSAIGNE die Menge des Iods nicht zu niedrig gefunden haben, und sollten seine Krystalle nicht mit denen LIEBIG's überein kommen?

### Quecksilber und Fluor.

A. *Halb-Fluorquecksilber.* — Sublimirt sich, mit Kalomel verunreinigt, beim Erhitzen von Kalomel mit Fluornatrium. Weifs, nicht in Wasser löslich. Erzeugt sich nicht beim Sublimiren von Einfachfluorquecksilber mit Quecksilber; auch trübt Flusssäure nicht das salpetersaure Quecksilberoxydul, und selbst beim Abdampfen dieses Gemisches über Quecksilber schiefs blofs salpetersaures Salz an. BERZELIUS.

B. *Einfach-Fluorquecksilber.* — Das fein geriebene Quecksilberoxyd bildet mit stärkerer Flusssäure ein hellpomeranzengelbes Pulver, in mehr Wasser ohne Farbe löslich, mit verdünnter eine farblose Auflösung. Aus dieser schiefs das Einfachfluorquecksilber beim Abdampfen in dunkelgelben Säulen an. GAY-LUSSAC u. THÉNARD, BERZELIUS. Dieses lässt sich in Platingefäfsen zum Theil unzersetzt in kleinen, hellgelben Krystallen sublimiren, aber die zurückbleibende braune Masse hält Fluorplatin beigemischt, löst sich in Salzsäure mit brauner Farbe, und die Lösung gibt mit Ammoniak einen dunkelbraunen Niederschlag, der beim Glühen raucht und Platin lässt. Beim Sublimiren in Glasgefäfsen erfolgt fast völlige Zersetzung durch Bildung von Fluorsiliciumgas und Freiwerden von Quecksilber. Gibt mit Ammoniak ein weisses Doppelsalz. Zerfällt mit Wasser in ein ungelöst bleibendes gelbes *basisches Salz* und in ein farbloses, wässriges *saures flusssaures Quecksilberoxyd*, welches sehr sauer schmeckt und beim Abdampfen wieder Krystalle von Einfachfluorquecksilber liefert. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 35).

C. *Fluorquecksilber-Schwefelquecksilber* oder *Fluor- und Schwefel-Quecksilber.* — Man leitet durch die Lösung des Einfachfluorquecksilbers in wässriger Flusssäure eine ungenügende Menge von Hydrothiongas. Auch kann man die Lö-

sung des Quecksilberoxyds in Kieselflußsäure mit Hydrothion behandeln, aber dann hält der Niederschlag ein wenig Kieselerde.

Nach dem Trocknen in gelinder Wärme schweres weißes Pulver, noch Wasser haltend; nach langem Trocknen in stärkerer Hitze wasserfreies gelbweißes Pulver, welches beim Befeuchten wieder weiß wird.

Wird durch kochendes Wasser in sich lösendes Fluor-quecksilber und zurückbleibendes Schwefelquecksilber zersetzt. Dem Schwefelquecksilber bleibt etwas basisch flußsaures Quecksilberoxyd beigemengt. — Verwandelt sich beim Erhitzen in einer Glasröhre in Fluorsiliciumgas, [Sauerstoffgas], Quecksilber und Schwefelquecksilber. — Färbt sich mit kalter Kalilauge roth, mit erhitzter schwarz. — Liefert mit heißem Vitriolöl Flußsäuredampf und schwefelsaures Quecksilberoxyd - Schwefelquecksilber (III, 495). Unzersetzbar durch erhitzte Salz- oder Salpeter-Säure. H. ROSE (*Pogg.* 18, 66).

3Hg	300	85,55	H. ROSE
2S	32	9,12	8,45
F	18,7	5,33	
3HgS, HgF	350,7	100,00	

Wegen des schwierigen Austrocknens der Verbindung fand ROSE etwas zu wenig Schwefel.

#### Quecksilber und Stickstoff.

A. *Stickstoff-Quecksilber.* —  $\text{Hg}^3\text{N}$ . — Man bringt, durch Kali aus Sublimat gefälltes, gut gewaschenes und getrocknetes Quecksilberoxyd in eine Röhre, leitet so lange in der Kälte trocknes Ammoniakgas darüber, bis das Oxyd damit gesättigt ist, und erhitzt es dann, unter fortwährendem Durchleiten des Gases, in einem Oelbade allmähig bis auf  $150^\circ$ , so lange sich noch Wasser bildet.  $3\text{HgO} + \text{NH}_3 = \text{Hg}^3\text{N} + 3\text{HO}$ . — Es zeigt sich dem erhaltenen Stickstoffquecksilber immer etwas Quecksilber in Kügelchen beigemengt, auch wenn man nicht über  $120^\circ$  erhitzt. Durch kalte verdünnte Salpetersäure lässt sich das beigemengte Quecksilber ausziehen, worauf man wäscht und trocknet. — Leitet man das Ammoniakgas über das bereits auf 100 bis  $200^\circ$  erhitzte Oxyd, bis sich kein Wasser mehr absetzt, so erhält man bloß ein schwarzgraues Gemenge von Quecksilber, Quecksilberoxydul und wenig Stickstoffquecksilber. Beim Behandeln dieses Gemenges mit verdünnter Salpetersäure erhält man, neben Quecksilber, zinnmethraune käsige Flocken, vielleicht eine Verbindung des Stickstoffquecksilbers mit salpetersaurem Quecksilberoxydul; sie geben beim Erhitzen unter schwacher Explosion salpetrige Dämpfe, vielleicht auch Stickgas, ferner Quecksilber und ein Sublimat von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Oxyd.

#### Dunkelflohbraunes Pulver.

3Hg	300	95,54
N	14	4,46
$\text{Hg}^3\text{N}$	314	100,00

Verpufft mit weißem, blauroth eingesäumten Lichte, fast so heftig, wie Iodstickstoff, unter Zerschmetterung von Glas und Porcellan, sowohl unter dem Hammer, als beim Reiben

mit einem Glasstabe auf einem Uhrglas, welches dabei ein rundes Loch bekommt, als beim Erhitzen, und bei der Berührung mit Vitriolöl, welches ein weißes Pulver lässt. Doch ist stärkerer Stofs, und viel höhere Temperatur nöthig, um die Verpuffung zu bewirken, als beim Iodstickstoff. — Mit Kupferoxyd vorsichtig und innig gemengt, liefert das Stickstoffquecksilber beim Erhitzen Stickgas und Quecksilber, und kein Wasser. — Eben so mit Kalihydrat behandelt, liefert es ganz ohne alle Verpuffung Ammoniakgas und sublimirtes metallisches Quecksilber [und Sauerstoffgas?]. — In concentrirter Salpetersäure löst es sich bei  $40^{\circ}$  als salpetersaures Ammoniak und salpetersaures Quecksilberoxyd. — Verdünnte Schwefelsäure wirkt erst beim Kochen ein, und bildet eine Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd-Ammoniak, während etwas gelbes drittel-schwefelsaures Quecksilberoxyd ungelöst bleibt. — Salzsäure bildet Salmiak und Einfachchlorquecksilber nebst wenig Kalomel. PLANTAMOUR (*N. Bibl. univers.* 32, 339; auch *Ann. Pharm.* 40, 115).

**B. Ammonium-Amalgam.** — Eine Verbindung von überschüssigem Quecksilber mit Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ). — Gleichzeitig von BENZELIUS u. PONTIN und von SEEBECK entdeckt. — *Bildung.* 1. Durch Elektrizität. a. Man bringt concentrirtes Ammoniak in den Kreis der Volta'schen Säule, so dass Quecksilber als negativer Pol mit ihm in Berührung ist. BENZELIUS u. PONTIN (*Gibb.* 6, 260). (I, 405.) b. Man elektrisirt auf ähnliche Weise eine Schale von kohlen-saurem (oder salzsaurem, H. DAVY, schwefelsaurem, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, oder phosphorsanrem) Ammoniak, in der sich das mit dem negativen Polar-drath verbundene Quecksilber befindet, und welche auf einer positiv elektrisirten Metallplatte ruht. SEEBECK (*A. Chem.* 5, 492). Es entwickelt sich am + Pole Sauerstoffgas oder, bei salzsaurem Ammoniak, Chlorgas, und am — Pole fast kein Gas. (I, 407.) — 2. Man bringt Kalium-, Natrium- oder Baryum-Amalgam mit einem befeuchteten Ammoniaksalze, oder seiner wässrigen Auflösung, oder mit concentrirtem wässrigen Ammoniak zusammen. H. DAVY (*Philos. Transact.* 1808, 353; 1810, 55; auch *Gibb.* 33, 246; 37, 193). —  $x\text{Hg}, \text{K} + \text{NH}_3, \text{HCl} = x\text{Hg}, \text{NH}_4^+ + \text{KCl}$ . Es bleibt hierbei etwas Kalium oder Natrium im Ammoniumamalgam, und macht es dauerhafter. H. DAVY. — Das Natriumamalgam wirkt kräftiger auf den Salmiak als das Kaliumamalgam. Man erhitzt 1 Th. Natrium mit 100 Th. Quecksilber unter Steinöl, bis sich das Amalgam gebildet hat, stelle dasselbe so lange hin, bis Nadeln daraus angeschossen sind, giesse den flüssig gebliebenen Theil ab, und giesse über das nadelförmige Amalgam in einem Uhrglase eine dünne Schicht gesättigter Salmiaklösung (kohlen-saures Ammoniak eignet sich weniger). BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 1, 303; 3, 281).

In allen diesen Fällen schwillt das Quecksilber bis zum 5fachen, GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherches* 1, 52; auch *Gibb.* 35, 133; 36, 217), zum 8- bis 10-fachen, H. DAVY, zum 20-fachen, BÖTTGER, Volum an. — Ueber  $100^{\circ}$  erstarrt es, und krystallisirt in Würfeln. H. DAVY. Durch ein verdunstendes

Gemeng von starrer Kohlensäure und Aether stark erkältet, wird es unter Zusammenziehung, aber ohne Gasentwicklung, spröde, von dunkelgrauem, wenig glänzenden Bruch, und hält sich in diesem Zustande unzersetzt, aber beim Aufthauen entwickelt es Gas. GROVE (*Phil. Mag. J. 19, 99*; auch *Pogg. 49, 210*). — Bei gewöhnlicher Temperatur hat es Butterconsistenz, die Farbe des Quecksilbers, ist leichter als Wasser, und zeigt sich, nach (1, a) erhalten, baumförmig krystallisch. BERZELIUS.

Das Ammoniumamalgam, sich selbst überlassen, zerfällt von freien Stücken bald in laufendes Quecksilber und in ein Gemenge von 2 Maafs Ammoniakgas und 1 Maafs Wasserstoffgas.

Durch Elektrizität gebildetes Amalgam zerfällt in 1 Maafs Quecksilber auf 4 Maafs Ammoniakgas und 2 Maafs Wasserstoffgas. H. DAVY. [Dieses macht, dem Gewicht nach, auf 75333 Th. Quecksilber 17 Th. Ammoniak und 1 Th. Wasserstoff, oder auf 75333 Th. (753 At.) Quecksilber 18 Th. (1 At.) Ammonium.] Durch Kalium erzeugtes Amalgam, dessen Volum das 5fache des angewandten Quecksilbers beträgt, zerfällt bei der Zersetzung in 1 Maafs Quecksilber auf 3,47 M. Wasserstoffgas und 9,67 M. Ammoniakgas, oder, dem Gewicht nach, in 1800 Th. Quecksilber auf 1 Th. Stickstoff und Wasserstoff. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

Die Zersetzung erfolgt nicht in dem durch Kohlensäure stark erkälteten Ammoniumamalgam, GROVE; aber sie erfolgt so schnell bei  $-29^{\circ}$ , wie bei gewöhnlicher Temperatur, H. DAVY. — Das durch Elektrizität erzeugte Amalgam zersetzt sich, sobald es aus dem elektrischen Kreise genommen wird, BERZELIUS; das durch Kalium oder Natrium dargestellte Amalgam hält sich länger, weil es noch etwas von diesen Metallen enthält, GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Vorzüglich lange hält es sich, wenn es in ein mit Wasserstoffgas gefülltes Gefäß eingeschlossen wird. BERZELIUS. — Die Zersetzung erfolgt auch unter fettem Oel. H. DAVY. — Sie wird befördert durch Schütteln des Körpers für sich, oder mit Quecksilber, und durch die Berührung mit Steinöl, und vorzüglich mit Weingeist oder Aether. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

Bei der Zersetzung an der Luft zeigen sich dieselben Erscheinungen, ohne dass dabei Sauerstoffgas absorbirt, oder kohlen-saures Ammoniak erzeugt würde. Im Wasser zersetzt sie sich in Quecksilber, wässriges Ammoniak und Wasserstoffgas; im salzsauren Gase in Quecksilber, Salmiak und Wasserstoffgas; im Vitriolöl in Quecksilber, schwefelsaures Ammoniak und Schwefel. H. DAVY.

C. *Salpetrigsaures Quecksilberoxydul*. — Wässriges salpetersaures Quecksilberoxydul absorbirt viel Salpetergas, und bildet unter Absatz krystallisirten salpetersauren Quecksilberoxyduls eine Lösung von salpetrigsaurem Quecksilberoxydul. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys. 54, 25*). — Wenn man daher concentrirte Salpetersäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf Quecksilber wirken lässt, um tropfbares Stickoxyd zu erhalten (I, 790), so steigt der Druck in mehreren Tagen nicht über 2 Atmosphären. NEMANN (*N. Br. Arch. 4, 35*).

Nach C. G. MITSCHERLICH erhält man ein citronengelbes, schwer lösliches *basisches* Salz, wenn man krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul für sich oder über Quecksilber gelinde erhitzt, oder wenn man wässriges salpetersaures

Quecksilberoxydul mit Quecksilber kocht, bis sich die Flüssigkeit dunkelgelb färbt.

**D. Salpetersaures Quecksilberoxydul. — a. Halb. —**

**1.** Man wäscht gepulvertes zweidrittel- oder einfach-salpetersaures Quecksilberoxydul wiederholt mit kaltem Wasser aus, bis es sich hell citronengelb gefärbt hat. Beim Kochen mit Wasser tritt die gelbe Färbung rascher ein, doch darf man dann die Flüssigkeit nicht zu oft wechseln, und muss aufhören, sobald sich etwas Graues (von metallischem Quecksilber) dem Gelb beimischen will. Durch Zusatz von etwas Kali zum Wasser erhält man mehr halbsaures Salz, doch weniger schön gefärbt und weniger rein. KANE. — **2.** Bei längerem Stehen von wässrigem salpetersauren Quecksilberoxydul [über Quecksilber] scheidet sich dasselbe Salz in nadelkopfgroßen gelben Krystallen ab. KANE. — Das Salz gibt beim Erhitzen rothe Dämpfe und Tropfen von Salpetersäure [weil es Wasser hält], und lässt Quecksilberoxyd. — Es verwandelt sich bei längerem Kochen mit Wasser in ein graues Pulver, vorzüglich aus Quecksilberkügelchen bestehend, während das Wasser salpetersaures Quecksilberoxyd hält. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 252). Das graue Pulver, welches man durch Behandeln dieses Salzes mit unzureichendem Kali erhält, ist kein besonderes basisches Salz, wie DONOVAN will, sondern ein Gemenge des gelben Salzes mit Quecksilberoxydul. KANE.

			KANE.		DONOVAN.
			(1)	(2)	(1)
4Hg	400	83,51	83,12	83,28	} 88,6
2O	16	3,34			
NO <sup>5</sup>	54	11,27			
HO	9	1,88			
<hr/> 2Hg <sup>2</sup> O, NO <sup>5</sup> + Aq			478	100,00	

Kocht man das einfachsaure Salz mit Wasser aus, bis der Rückstand grau ist, und dampft das Filtrat, welches nur eine Spur Oxydsalz hält, ab, so erhält man kleine, citronengelbe, glänzende Krystallschuppen, welche Oxydul und Oxyd zugleich enthalten. Dieses ist vielleicht dasselbe Salz, wie das oben von KANE untersuchte. Es zersetzt und schwärzt sich beim Kochen mit Wasser; es wird durch Barytwasser in ein schwarzes Pulver verwandelt, welches mit Salzsäure neben Kalomel zugleich eine Lösung von Einfachchlorquecksilber liefert; es gibt mit kalter Salzsäure langsam Kalomel und löst sich dann ganz auf; in erhitzter löst es sich schneller. H. ROSK.

Behandelt man zweidrittel- oder einfach-salpetersaures Quecksilberoxydul mit nicht zu viel kaltem Wasser, so erhält man ein weißes Pulver, welches aber beim Auswaschen mit frischem Wasser in das gelbe Salz a übergeht. KANE.

**b. Zweidrittel. — 1.** Man stellt überschüssiges Quecksilber mit kalter verdünnter Salpetersäure längere Zeit hin, bis die zuerst gebildeten Krystalle des einfachsauren Salzes sich allmählig gelöst haben und durch die Krystalle des zweidrittelsauren Salzes ersetzt sind. — **2.** Man erwärmt das einfachsaure Salz mit Quecksilberoxydul und, mit wenig Salpetersäure versetztem, Wasser. Die nach (2) erhaltenen Krystalle haben dieselbe Zusammensetzung wie die nach (1) gebildeten, aber eine andere Form; Dimorphie. C. G. MITSCHERLICH. — **3.** Man übergießt 2 Pfund Quecksilber in einem Kolben

mit flachem Boden, welcher auf einer dicken Metallplatte steht, damit keine zu starke Erhitzung eintrete, mit 2 Pfund käuflicher starker Salpetersäure. Nach 24 Stunden ist Alles in grofse Krystalle des Salzes b und wenig Mutterlauge verwandelt; erhält man statt der Krystalle eine warzige Masse, so löst man diese in möglichst wenig heifsem, mit Salpetersäure angesäuertem Wasser, und lässt die Flüssigkeit in der Darre verdunsten, worin sie in 2 Tagen grofse Krystalle liefert. Man lässt die Krystalle auf dem Trichter abtropfeln, und wäscht sie mit wenig Salpetersäure. MIALHE (*J. Pharm.* 22, 588).

Grofse, wasserhelle Säulen. — Die Krystalle lösen sich in wenig Wasser unzersetzt; bei der Behandlung mit mehr kaltem oder heifsem Wasser zerfallen sie in das gelbe Salz a und in sich lösendes saures Salz. Mit Kochsalz zusammengerieben und mit Wasser behandelt geben sie ein Filtrat, welches frei von Quecksilber ist, und ein grünliches Pulver, als Gemeng oder Verbindung von Kalomel und Quecksilberoxydul zu betrachten. C. G. MITSCHERLICH.

	Krystallisirt.	C. G. MITSCHERLICH.	
		(1)	(2)
3Hg <sup>2</sup> O	624	82,22	82,00
2NO <sup>5</sup>	108	14,23	14,21
3HO	27	3,55	3,70
3Hg <sup>2</sup> O, 2NO <sup>5</sup> + 3Aq	759	100,00	100,00

KANE betrachtet diese Krystalle als eine Verbindung von Salz a und c, = (2Hg<sup>2</sup>O, NO<sup>5</sup> + Aq) + Hg<sup>2</sup>O, NO<sup>5</sup> + 2Aq.

c. *Einfach.* — 1. Man stellt überschüssiges Quecksilber mit kalter verdünnter Salpetersäure längere Zeit zusammen, bis sich kurze Säulen gebildet haben. Bei längerem Hinstellen würden diese in die gröfseren Krystalle des Salzes b übergehen. C. G. MITSCHERLICH. — 2. Man löst Quecksilber in stärkerer erhitzter Salpetersäure, dampft die Lösung, welche zugleich Oxydsalz hält, zur Trockne ab, reibt den Rückstand mit Quecksilber und wenig Wasser in der Wärme bis zu dessen Exstinction zusammen, löst in heifsem Wasser unter Zusatz von wenig Salpetersäure, filtrirt, und erkältet zum Krystallisiren. BUCHOLZ. — Kurze, wasserhelle Säulen. C. G. MITSCHERLICH.

	Krystallisirt.	C. G. MITSCHERLICH.	
Hg <sup>2</sup> O	208	74,29	73,78
NO <sup>5</sup>	54	19,29	19,57
2HO	18	6,42	6,65
Hg <sup>2</sup> O, NO <sup>5</sup> + 2Aq	280	100,00	100,00

Das Salz zerfällt in der Hitze in Untersalpetersäuredampf und zurückbleibendes Oxyd. Hg<sup>2</sup>O, NO<sup>5</sup> = 2HgO + NO<sup>4</sup>. — Es verpufft schwach, aber mit lebhafter Flamme, auf glühenden Kohlen. Es verpufft, mit Phosphor gemengt, heftig unter dem warmen Hammer. BRUGNATELLI (*Ann. Chim.* 27, 74). — Mit Kochsalz gerieben und mit Wasser ausgezogen, liefert es ein Filtrat, weder Quecksilber, noch freie Säure haltend, und auf dem Filter bleibt reines weifses Kalomel. C. G. MITSCHERLICH. — Es löst sich in wenig warmem Wasser vollständig auf; mit mehr Wasser behandelt, löst es sich als saures Salz unter

Abscheidung von Salz b, welches durch mehr Wasser in Salz a übergeht, und dann noch weiter zersetzt wird. Nach PROUST beträgt bei Anwendung von heissem Wasser der ungelöste Rückstand 36 bis 37 Proc.; nach GROUVILLE bei Anwendung von kaltem Wasser: 15,3 Procent. In Wasser, welches wenig Salpetersäure hält, löst es sich völlig als saures Salz d.

d. *Saures*. — *Kalthereitete Quecksilberlösung, Solutio Mercurii frigide parata*. — 1. Man löst das Salz b oder c in warmem Wasser unter Zusatz von wenig Salpetersäure. — 2. Man stellt überschüssiges Quecksilber mit kalter, sehr verdünnter Salpetersäure Monate lang zusammen. — 3. Man kocht überschüssiges Quecksilber mit sehr verdünnter Salpetersäure. Hier kann sich eher Oxydsalz beimischen. — 4. Man löst Quecksilber in heisser starker Salpetersäure, dampft zur Trockne ab, reibt überschüssiges Quecksilber bis zur Exstinction darunter, und löst in warmem, wenig Salpetersäure haltenden Wasser. BUCHOLZ. — Farblose Flüssigkeit, in der Kälte Krystalle des Salzes c absetzend. Färbt die Haut im Lichte dauerhaft purpurn, dann schwarz. — Sie verwandelt sich an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff, so wie bei längerem Kochen, wobei mit dem Wasser Quecksilber verdampft, in Oxydsalz. PROUST. — Sie gibt mit Blausäure einen Niederschlag von metallischem Quecksilber. SCHEELE (*Opusc.* 2, 165). Es entsteht hierbei Cyanquecksilber. FR. JAHN (*Ann. Pharm.* 21, 149). Die Flüssigkeit über dem gefällten Quecksilber halt Cyanquecksilber, salzsaures Ammoniak und Kohlensäure. DESCHAMPS (*J. Pharm.* 25, 22). [Wohl nach folgender Formel:  $6(\text{Hg}^{20}, \text{NO}^5) + 5\text{C}^2\text{NH} = 8\text{Hg} + 4(\text{Hg}, \text{C}^2\text{N}) + \text{NH}^3, \text{NO}^5 + 5\text{NO}^5 + 2\text{CO}^2 + 2\text{HO}$ ; die von DESCHAMPS gegebene Formel ist nicht richtig.] — Die übrigen Reactionen der salpetersauren Quecksilberoxydullösung s. bei den Quecksilberoxydsalzen.

E. *Salpetersaures Quecksilberoxyd*. — a. *Sechstel*. — Man kocht das gelbe Salz b mit Wasser aus. Auch durch mehrstündiges Kochen lässt sich nicht alle Salpetersäure entziehen, aber sie nimmt allmähig ab. KANE. — Auch nach MURRAY erhält man durch längeres Auskochen mit Wasser kein reines Oxyd, aber nach C. G. MITSCHERLICH ist dieses der Fall. BRUGNATELLI hatte früher empfohlen, zur Bereitung des Quecksilberoxyds das salpetersaure Oxyd mit Wasser auszukochen; aber jedenfalls ist das Verfahren unsicher und kostbar und DÖBEREINER erhielt nur eine geringe Ausbeute. — Ziegelrothes Pulver, welches beim Erhitzen rothe Dämpfe mit einer Spur Wasser entwickelt und Oxyd lässt. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 336).

			KANE.	GROUVILLE.
6 Hg	600	85,47	86,17	} 88,97
6 O	48	6,84		
NO <sup>5</sup>	54	7,69		
6 HgO, NO <sup>5</sup>	702	100,00		100,00

GROUVILLE hatte sein Salz (welches viertelsaures sein würde, und welches KANE als ein Gemenge von a und b betrachtet) nur kürzere Zeit mit kochendem Wasser behandelt; bei längerem Auskochen wird es nach Demselben unter Säureverlust rothbraun.



b. *Drittel.* — Bleibt, wenn man das krystallisirte halbsaure Salz so lange mit kaltem Wasser wäscht, als dieses sauer wird. — Gelbes, schweres Pulver. — Kaltes Wasser wirkt nicht weiter ein, kochendes entzieht einfach-salpetersaures Oxyd und lässt Salz a. KANE.

			KANE.
3Hg	300	77,52	76,4 bis 78,31
3O	24	6,20	
NO <sup>5</sup>	54	13,95	
HO	9	2,33	
3HgO, NO <sup>5</sup> + Aq	387	100,00	

c. *Halb.* — Krystallisirt beim Abdampfen und Erkalten der sauren Lösung d in wasserhellen langen Säulen und Nadeln, nach KANE von metallischem, nicht sauren Geschmack. Die Krystalle zerfallen beim Erhitzen in, zum Theil zersetzte, wässrige Salpetersäure und in Quecksilberoxyd. Mit Kochsalz, dann auch mit Wasser zusammengerieben, liefern sie im Filtrat Einfachchlorquecksilber und auf dem Filter ein rothes Pulver [Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber]. C. G. MITSCHERLICH. — Mit kaltem Wasser zerfallen sie in das gelbe drittel-saure Salz und in sich lösendes einfachsaures.  $2(2\text{HgO}, \text{NO}^5) = 3\text{HgO}, \text{NO}^5 + \text{HgO}, \text{NO}^5$ . Die dabei erhaltene wässrige Lösung liefert beim Abdampfen und Erkalten wieder Krystalle von c. KANE. 100 Th. Krystalle liefern bei der Behandlung mit Wasser 26 Th. basisches Salz. GROUVELLE. Die Krystalle zerfließen an feuchter Luft. DONOVAN, KANE. Sie lösen sich vollständig in Salpetersäure-haltendem Wasser zu der folgenden Verbindung.

	Krystallisirt.		C. G. MITSCHERLICH.
2HgO	216	75,00	75,88
NO <sup>5</sup>	54	18,75	18,90
2HO	18	6,25	5,22
2HgO, NO <sup>5</sup> + 2Aq	288	100,00	100,00

d. *Einfach?* — Heißbereitete Quecksilberlösung, *Solutio Mercurii calide parata.* — 1. Man löst Quecksilberoxyd in Salpetersäure. — 2. Man löst Quecksilber in überschüssiger heißer starker Salpetersäure und kocht, bis eine mit Wasser verdünnte Probe nicht mehr durch Kochsalzlösung getrübt wird. — 3. Man kocht salpetersaures Quecksilberoxyd (a bis d) mit überschüssiger Salpetersäure, ebenfalls, bis eine verdünnte Probe mit überschüssigem Kochsalz kein Kalomel mehr absetzt. — Die durch Abdampfen möglichst concentrirte Lösung ist etwas dickflüssig, und nach Proust von 3,47 spec. Gew.; sie schmeckt sehr scharf metallisch und färbt die Haut, wenn das Licht einwirkt, schwarzroth. Bei weiterem Abdampfen (wobei Säure entweicht) und Erkalten liefert sie Krystalle des halbsauren Salzes. Auch wenn man wässriges Einfachchlorquecksilber durch die richtige Menge salpetersauren Silberoxyds fällt, und das Filtrat, welches einfach-salpetersaures Quecksilberoxyd halten muss, abdampft, so schießt halbsaures Salz an. C. G. MITSCHERLICH. — Aus der concentrirten Lösung fällt Wasser gelbes drittel-saures Salz; die verdünnte, säurereichere Lösung wird durch

weiteren Wasserzusatz nicht mehr gefällt. — Salzaures Zinnoxidul fällt aus der Lösung Kalomel. ZABOADA. — Die Lösung nimmt mit Leichtigkeit das Halbiiodquecksilber, Halbbromquecksilber und Halbschwefelquecksilber in sich auf; hieraus fällt nur ein solcher Ueberschuss von Kochsalz, dass dadurch alles salpetersaure Quecksilberoxyd in Einfachchlorquecksilber verwandelt wird, das Quecksilber der genannten 3 Verbindungen in Gestalt von Kalomel; auch Iod-, Brom-, Chlor-, Cyan- und Schwefelcyan-Silber löst sich in der salpetersauren Quecksilberoxydlösung. WACKENRODER (*Ann. Pharm.* 41, 317).

F. *Salpetersaures Quecksilberoxydul-Phosphorquecksilber.* — Phosphorwasserstoffgas, durch salpetersaure Quecksilberoxydullösung geleitet, gibt einen tief schwarzen Niederschlag. Man wäscht ihn möglichst schnell mit kaltem Wasser und trocknet ihn im Vacuum über Vitriolöl; dennoch scheiden sich Quecksilberkugeln aus, nach H. Rose, weil sich ein Theil des Oxyduls in Oxyd und Metall zersetzt, vielleicht aber auch, weil kein  $Hg^6P$  existirt. — Der Niederschlag, welcher wahrscheinlich aus Phosphorquecksilber, salpetersaurem Quecksilberoxydul und Wasser besteht, verprasselt beim Erhitzen lebhaft und lässt nach dem Glühen geschmolzene Phosphorsäure. H. ROSE.

G. *Salpetersaures Quecksilberoxyd-Phosphorquecksilber.* — Man leitet Phosphorwasserstoffgas durch die verdünnte saure Quecksilberoxydlösung. Die ersten Blasen machen einen gelblichen Niederschlag, der jedoch bald weiss wird. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. — Nach dem Trocknen gelb; wird an der Luft durch Aufnahme von Wasser wieder weiss. — Verpufft heftig bei gelindem Erhitzen (1 Erbse gross, wie ein Pistolenschuss), weniger heftig beim Stoss; verpufft auch in trockenem Chlorgas, wohl in Folge der Wärmeentwicklung. — Leitet man Chlorgas durch die in Wasser vertheilte Verbindung, so löst sie sich in zersetzter Gestalt ruhig auf. H. ROSE (*Pogg.* 40, 75).

	H. ROSE.		
9 Hg	900	78,85	78,89 bis 79,69
6 O	48	4,21	
P	31,4	2,75	2,95
3 NO <sup>5</sup>	162	14,19	
<hr/>			
Hg <sup>3</sup> P + 3(HgO, NO <sup>5</sup> )	1141,4	100,00	

H. *Salpetersaures Quecksilberoxyd-Schwefelquecksilber.* — Man leitet Hydrothiongas in unzureichender Menge durch salpetersaure Quecksilberoxydlösung, wäscht mit kaltem Wasser nicht zu lange aus, und trocknet. Bei zu langem Auswaschen tritt durch anfangende Zersetzung eine gelbliche Färbung ein. — Der Niederschlag gibt beim Erhitzen in einer Glasröhre salpetrige Dämpfe, Schwefelsäure, viel Quecksilber und wenig Schwefelquecksilber. In Wasser vertheilt, wird er durch eingeleitetes Hydrothiongas völlig in Schwefelquecksilber und

wässrige Salpetersäure zersetzt. — Unter kaltem wässrigen kohlen-sauren Kali oder Natron wird er allmählig gelb, dann schwarz, unter kochendem sogleich schwarz. — In heisser Salpetersalzsäure löst er sich unter Zersetzung und Bildung von Schwefelsäure. — Selbst mit kochendem Vitriolöl entwickelt er keine salpetrige Dämpfe; auch durch kochende concentrirte Salz- oder Salpeter-Säure wird er nicht zersetzt. H. ROSE (Pogg. 18, 67).

			H. ROSE.
3 Hg	300	76,14	76,35
O	8	2,03	
2 S	32	8,12	7,78
NO <sup>5</sup>	54	13,71	12,80
2 HgS + HgO, NO <sup>5</sup>	394	100,00	

### I. Salpetersaures Quecksilberoxyd-Iodquecksilber. —

1. Man mischt kochend salpetersaure Quecksilberoxydlösung und wässriges Iodkalium, filtrirt, dampft ab, und erkältet zum Krystallisiren. LIEBIG (Schw. 49, 255). — 2. Man fügt zu salpetersaurer Quecksilberoxydlösung von 1,35 spec. Gew., die mit soviel Salpetersäure versetzt ist, dass sie sich durch Wasser nicht trübt, in der Siedhitze Iod im Ueberschuss. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer perlglänzenden Krystallmasse. PREUSS. — 3. Man löst in der kochenden salpetersauren Quecksilberoxydlösung Iodquecksilber und lässt zum Krystallisiren erkalten. PREUSS (Ann. Pharm. 29, 326). — 4. Man löst Halbiiodquecksilber (oder Einfachiodquecksilber, wobei sich die Hälfte des Iods verflüchtigt) in heisser Salpetersäure, wobei sich Stickoxyd entwickelt, und lässt erkalten. SOUVILLE (J. Pharm. 26, 474).  $3\text{Hg}^2\text{J} + 4\text{NO}^5 = 3(\text{HgJ} + \text{HgO}, \text{NO}^5) + \text{NO}^2$ . — Die Krystalle werden bloß zwischen Fließpapier ausgepresst, da sie beim Waschen mit Wasser oder Weingeist zersetzt werden würden.

Weisse perlglänzende Schuppen und Nadeln. PREUSS, SOUVILLE. LIEBIG erhielt rothe Schuppen [vielleicht durch beigemengtes freies Iodquecksilber gefärbt]. — In einer Glasröhre erhitzt, schmilzt die Verbindung, gibt salpetrige Dämpfe, sublimirtes Iodquecksilber und zurückbleibendes Quecksilberoxyd. — Wässriges Ammoniak oder Kali bilden damit, unter Abscheidung von Quecksilberoxyd, Verbindungen von Iodquecksilber mit Iod-Ammonium oder -Kalium. PREUSS. — Wasser zersetzt die Verbindung vollständig in Iodquecksilber und sich lösendes salpetersaures Quecksilberoxyd. Ist das Wasser mit etwas Salpetersäure versetzt, dass kein basisch-salpetersaures Oxyd beim Iodquecksilber bleibt, so erhält man von 100 Th. der Verbindung 64 Th. Iodquecksilber, und eine Lösung, welche mit Hydrothion 80,33 Th. Schwefelquecksilber liefert [also 28,24 Th. Oxyd hält]. PREUSS. — Auch Weingeist, selbst der von 40° Bm., zersetzt die Verbindung. SOUVILLE.

Berechnung nach SOUVILLE.			Berechnung nach PREUSS.			
HgJ + HgO, NO <sup>5</sup> .			2 HgJ + 2 HgO, NO <sup>5</sup> .			PREUSS.
HgJ	236	58,25	2 HgJ	452	62,60	64,00
HgO	108	27,83	2 HgO	216	29,92	30,83
NO <sup>5</sup>	54	13,92	NO <sup>5</sup>	54	7,48	
398	100,00		722	100,00		

PRUSS nimmt noch 2 At. Wasser in der Verbindung an, doch ist dieses nach seiner eignen Analyse unzulässig.

**K. Quecksilberoxyd-Ammoniak.** — Man digerirt Quecksilberoxyd mit wässrigem Ammoniak bei gelinder Wärme.

PROUST. — Hierzu dient durch Kali aus der Sublimatlösung gefälltes, gewaschenes und getrocknetes Quecksilberoxyd; man kann das Ammoniak einige Tage in der Kälte einwirken lassen, oder zum Kochen erhitzen. KANE (*Pogg.* 49, 363; auch *Ann. Pharm.* 16, 303). 108 Th. Oxyd nehmen hierbei um 14,7 Th. an Gewicht zu. GUIBOUT.

Hellgelbes Pulver, PROUST, PLANTAMOUR, gelbweiss, KANE; färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen braunroth, KANE. — Verpufft auf glühenden Kohlen, doch schwächer als Knallgold. PROUST, KANE. Entwickelt, in einer Röhre behutsam erhitzt, viel Ammoniak, Stickgas und Wasser, später Sauerstoffgas und Quecksilberdampf. So lange die Verbindung nicht völlig zersetzt ist, erscheint die Masse, während sie heiss ist, braunroth, und beim Erkalten wieder gelbweiss. KANE. — Bei der Digestion des Quecksilberoxyds mit Ammoniak löst sich etwas Quecksilber; das gebildete weisse Quecksilberoxyd-Ammoniak löst sich schnell in warmer Salzsäure; auch vollständig in grossen Mengen warmen wässrigen kohlen-sauren Ammoniaks. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 48).

	NH <sup>3</sup>	17	4,74	KANE.
3 Hg	300	83,57	83,68	
3 O	24	6,68	6,60	
2 HO	18	5,01	5,62	

---

NH<sup>3</sup>, 3HgO + 2Aq 359 100,00 100,00

---

Leitet man über das gelbe Quecksilberoxyd-Ammoniak bei 150° trocknes Ammoniakgas, so verwandelt es sich in ein zimmtbraunes Pulver; dieses auf Platinblech erhitzt, verbreitet sich darauf, und verwandelt sich unter Entwicklung von Wasser und Ammoniak in rothes Oxyd. Mit Salpetersäure bis zur Trockne abgedampft, liefert es unter schwacher Gasentwicklung ein weisses unlösliches Pulver, welches sich wie die Verbindung von KANE: Hg, NH<sup>3</sup> + 3HgO, 2NO<sup>2</sup> verhält. PLANTAMOUR (*N. Bibl. univers.* 39, 339; auch *Ann. Pharm.* 40, 120).

**L. Unterschwefligsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak.** — Schon von KIRCHHOFF erhalten. — Fein vertheiltes Quecksilberoxyd löst sich in warmem, mässig concentrirten unterschwefligsauren Ammoniak unter Wärmeentwicklung. Weingeist scheidet aus der Lösung das Salz in farblosen Säulen aus. Diese sind so leicht zersetzbar, dass sich ihnen schon beim Sammeln Zinnober beimengt [unter Bildung von Schwefelsäure?]; am Lichte werden sie schnell grau. Ihre wässrige Lösung setzt beim Kochen schwarzes Schwefelquecksilber ab, bei ruhigem Stehen gewöhnlich Zinnober. RAMMELSBURG (*Pogg.* 56, 318).

Krystallisirt

RAMMELSBURG.

4 NH <sup>3</sup>	68	14,47	14,14
HgO	106	22,96	23,94
5 S <sup>2</sup> O <sub>2</sub>	240	51,06	
6 HO	54	11,49	

---

4(NH<sup>4</sup>O, S<sup>2</sup>O<sub>2</sub>) + HgO, S<sup>2</sup>O<sub>2</sub> + 2Aq 470 100,00

---

**M. Drittel-schwefelsaures Quecksilberoxydul-Halb-amidquecksilber?** — Einfach-schwefelsaures Quecksilberoxydul verwandelt sich bei der Behandlung mit wässrigem Ammoniak in ein dunkelgraues Pulver, welches zu sein scheint:  $3\text{Hg}^2\text{O}, \text{SO}^2 + \text{Hg}^2, \text{NH}^2$ . — Hierbei gehen von 992 Th. (4 At.) schwefelsaurem Quecksilberoxydul höchstens 116,8 (beinah 3 At.) Schwefelsäure in die Flüssigkeit über, und das erhaltene graue Pulver beträgt wenigstens 823,7 Th. (fast 1 At.). —  $4(\text{Hg}^2\text{O}, \text{SO}^3) + 4\text{NH}^3 = (\text{Hg}^4, \text{NH}^2 + 3\text{Hg}^2\text{O}, \text{SO}^3) + 3(\text{NH}^3, \text{SO}^3) + \text{HO}$ . — Das graue Pulver entwickelt beim Erhitzen Wasser, Ammoniak, schweflige Säure, Sauerstoffgas und Quecksilber. Das daraus zu erzeugende Ammoniak beträgt nie über 8 Procent. KANE (Ann. Chim. Phys. 79, 233).

Berechnung nach KANE.

3 Hg	200	22,73
NH <sup>2</sup>	16	1,92
3 Hg <sup>2</sup> O	624	70,91
SO <sup>3</sup>	40	4,54

880

100,00

**N. Drittel-schwefelsaures Quecksilberoxyd-Einfach-amidquecksilber.** — Ammoniak-Turbith. — Von FOURCROY zuerst erhalten, von KANE seiner Zusammensetzung nach erkannt. — 1. Durch Behandlung des einfach-schwefelsauren Quecksilberoxyds mit wässrigem Ammoniak. Zuerst entsteht etwas gelbes drittel-schwefelsaures Quecksilberoxyd, aber allmählig ist Alles in ein weißes Pulver verwandelt; Siedhitze beschleunigt den Vorgang, gibt aber dasselbe Product. — 592 Th. (4 At.) schwefelsaures Quecksilberoxyd treten an das kochende Ammoniak 119,8 Th. (3 At.) Schwefelsäure ab, und liefern 469,5 (fast 1 At.) Ammoniak-turbith. KANE. Dampft man die ammoniakalische Flüssigkeit langsam ab, oder mischt sie mit Wasser, so fällt etwas von dieser Verbindung nieder. ULLGREN. — 2. Man digerirt drittel-schwefelsaures Quecksilberoxyd mit schwefelsaurem Ammoniak, bis das Ungelöste weiß geworden ist. Hierbei entsteht zugleich lösliches schwefelsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak.  $2(3\text{HgO}, \text{SO}^3) + 3(\text{NH}^3, \text{SO}^3) = (\text{Hg}, \text{NH}^2 + 3\text{HgO}, \text{SO}^3) + 2(\text{NH}^3, \text{SO}^3 + \text{HgO}, \text{SO}^3) + \text{HO}$ . ULLGREN. — Schweres weißes Pulver, KANE; nach dem Trocknen etwas gelblich, ULLGREN. Dasselbe bräunt sich beim Erhitzen, und lässt, unter Entwicklung von viel Wasser und Stickgas und einer Spur Ammoniak, schwefelsaures Quecksilberoxydul. [Es müssten auch 2 At. Quecksilber frei werden:  $\text{Hg}, \text{NH}^2 + 3\text{HgO}, \text{SO}^3 = \text{Hg}^2\text{O}, \text{SO}^3 + 2\text{Hg} + 2\text{HO} + \text{N}$ ]. — Hydrothiongas, durch das in Wasser vertheilte Pulver geleitet, erzeugt Schwefelquecksilber und eine ganz neutrale Lösung von schwefelsaurem Ammoniak. Man erhält 96,58 Proc. Schwefelquecksilber und durch Abdampfen der Lösung 13,5 Proc. schwefelsaures Ammoniak, worin 3,48 Ammoniak, 8,18 Schwefelsäure und 1,94 Wasser. KANE. — Das Pulver löst sich in Wasser einer Spur nach; es löst sich in Salz- oder Salpeter-Säure. KANE (Ann. Chim. Phys. 79, 238). — Es entwickelt mit Hydrothion-Kali, nicht mit Aetzkali, Ammoniak. Es gibt mit Salpetersäure unter Entwicklung salpetriger Dämpfe eine Lösung, welche Ammoniak hält. ULLGREN (Pogg. 42, 395).

			KANE.
4 Hg	400	88,34	88,48
NH <sup>3</sup>	16	3,38	3,37
3 O	24	5,00	
SO <sup>3</sup>	40	8,88	8,25
<hr/>			
Hg, NH <sup>3</sup> + 3HgO, SO <sup>3</sup>	480	100,00	

Statt des nicht für sich bekannten Amfquecksilbers kann man in dieser, so wie in mehreren der folgenden Verbindungen auch Stickstoffquecksilber annehmen, welches man für sich darstellen kann. Hiernach ist die Formel der vorstehenden Verbindung:  $\text{Hg}^{\text{N}} + \text{HgO}, \text{SO}^3 + 2\text{Aq.}$  RAMMELBERG (*Pogg.* 55, 85). [Bei der vorhergehenden Verbindung M, wenn anders ihre Zusammensetzung richtig bestimmt ist, geht diese Umsetzung der Formel nur bei der Annahme eines  $\text{Hg}^{\text{N}}$  an.]

#### O. Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak. —

Eine möglichst neutrale Lösung des schwefelsauren Quecksilberoxyds gibt mit der des schwefelsauren Ammoniaks einen weissen Niederschlag. FOURCROY (*Ann. Chim.* 14, 34). — Auch die Lösung des schwefelsauren Quecksilberoxyds in Vitriolöl (nicht die des salz- oder salpeter-sauren Oxyds in Wasser) wird durch schwefelsaures Ammoniak weiss gefällt. GM. — Quecksilberoxyd löst sich in kaltem wässrigen schwefelsauren Ammoniak, und wird daraus durch Ammoniak nicht gefällt. Bei Anwendung von Quecksilberoxydal ist Erhitzung nöthig, und es scheidet sich Quecksilber aus. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 70).

P. Halbidquecksilber-Ammoniak. — Unter kaltem wässrigen Ammoniak verwandelt sich Halbidquecksilber in ein schwarzes Pulver, welches schon beim Trocknen fast alles Ammoniak verliert. — Beim Kochen mit Ammoniak erhält man ein schwärzliches, mit viel Quecksilberkügelchen gemengtes Pulver und eine Flüssigkeit, aus welcher Iod-Quecksilberammonium anschießt. RAMMELBERG (*Pogg.* 48, 184).

Q. Einfachiodquecksilber-Ammoniak. — a. Einfachsaures. — 100 Th. Einfachiodquecksilber absorbiren 7,91 Th. Ammoniak. Die schmutzig-weiße Verbindung verliert das Ammoniak an der Luft in einigen Stunden, und erhält damit wieder die rothe Farbe des Iodquecksilbers. H. ROSE (*Pogg.* 20, 161).

			H. ROSE.
NH <sup>3</sup>	17	7,00	6,55
HgJ	226	98,00	98,45
<hr/>			
NH <sup>3</sup> , HgJ	243	100,00	100,00

b. Zweifachsaures. — 1. Einfachiodquecksilber färbt sich unter concentrirtem Ammoniak weiss, und löst sich dann unter Rücklassung eines rothbraunen Pulvers (der folgenden Verbindung R); die Lösung setzt beim Verdunsten an der Luft Nadeln von Q, b ab, während Hydriodammoniak gelöst bleibt. CAILLOT u. CORRIOL (*J. Pharm.* 9, 381; auch *Schw.* 39, 379). — 2. Lässt man das Ammoniak nur so lange einwirken, bis das Iodquecksilber in ein weisses Pulver verwandelt ist, so ist dieses dieselbe Verbindung. RAMMELBERG (*Pogg.* 48, 170). — 3. Man fällt die Lösung des Einfachiodquecksilbers in wässrigem Schwefel-Ammonium, -Kalium oder -Natrium durch Ammoniak. RAMMELBERG.

Nach (1) kleine weisse Nadeln, CAILLOT u. CORRIOL, nach (2 u. 3) weisses Krystallpulver. — Die Verbindung verliert an der Luft schnell ihr Ammoniak, so dass Einfachiodquecksilber bleibt; noch schneller unter Wasser oder verdünnten Säuren. CAILLOT u. CORRIOL, RAMMELSBURG.

	Krystallisirt.		RAMMELSBURG.	
NH <sup>3</sup>	17	3,62	3,614	
2HgJ	452	96,38	95,540	
HO			0,846	
NH <sup>3</sup> , 2HgJ	469	100,00	100,000	

**R. Quecksilberoxyd-Iod- und Amid-Quecksilber oder gewässertes Iod- und Stickstoff-Quecksilber.** —  $\text{Hg}, \text{NH}^3 + \text{HgJ} + 2\text{HgO}$ , oder  $\text{Hg}^3\text{N}, \text{HgJ} + 2\text{Aq}$ . — 1. Erwärmt man das Iodquecksilber mit sehr überschüssigem concentrirten Ammoniak, so färbt es sich zwar anfangs heller roth und fast weifs, dann, aber schnell, schon bei 60° braun, und wird beim Kochen dunkel, dem Mineralkermes ähnlich. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit setzt Nadeln von Q, b ab, und behält Hydriodammoniak nebst etwas Iodquecksilber gelöst. —  $4\text{HgJ} + 4\text{NH}^3 + 2\text{HO} = 3(\text{NH}^3, \text{HJ}) + (\text{Hg}, \text{NH}^3 + \text{HgJ} + 2\text{HgO})$ . — Um die braune Verbindung rein zu erhalten, decanthire man das Ammoniak kochend, ehe es Krystalle absetzt, und erhitze den Rückstand noch 5 bis 7mal mit frischem Ammoniak zum Kochen, bis die decanthirte Flüssigkeit beim Erkalten keine Krystalle mehr gibt, sonst bleibt der braunen Verbindung etwas von der weissen Verbindung Q, b beigemengt. — 2. Man leitet über Quecksilberoxyd-Iodquecksilber bei 140° Ammoniakgas. Hierbei bildet sich Wasser. —  $\text{HgJ}, 3\text{HgO} + \text{NH}^3 = (\text{Hg}, \text{NH}^3 + \text{HgJ} + 2\text{HgO}) + \text{HO}$ . — 3. Man digerirt die, in ihrer Zusammensetzung ganz entsprechende, gelbe Chlorverbindung, welche beim Auswaschen des weissen Präcipitats entsteht, mit 1 At. wässrigem Iodkalium.  $(\text{Hg}, \text{NH}^3 + \text{HgCl} + 2\text{HgO}) + \text{KJ} = (\text{Hg}, \text{NH}^3 + \text{HgJ} + 2\text{HgO}) + \text{KCl}$ .

Braunes Pulver, oft ins Purpurrothe. — Verliert, bis zu 128° erhitzt, blofs etwas hygroskopisches Wasser.

			RAMMELSBURG.	
4Hg	400	71,69	72,09	
N	14	2,51	2,66	
2H	2	0,36		
J	126	22,58		
2O	16	2,86		
	558	100,00		

Schmilzt bei stärkerem Erhitzen in einer Retorte bei abgehaltener Luft zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, entwickelt dann, unter lebhaftem Fulminiren mit blauem Lichte, ausser wenig Wasser, Quecksilber, Iodquecksilber, Ammoniak und Stickgas, und lässt keinen Rückstand. — Entwickelt beim Erhitzen mit wässrigem Schwefelbaryum allen Stickstoff in Gestalt von Ammoniak. Dieses beträgt 3,24 Procent. — In warmem wässrigem Iodkalium löst es sich unter Ammoniakentwicklung zu einer Flüssigkeit, welche ausser Iod-Quecksilberkalium freies Kali hält.  $(\text{Hg}, \text{NH}^3 + \text{HgJ} + 2\text{HgO}) + 7\text{KJ} + \text{HO} = 4(\text{KJ}, \text{HgJ}) + \text{NH}^3 + 3\text{KO}$ . — In einem Strom von salzsaurem Gas

färbt es sich bei 100° stellenweise gelb und entwickelt weisse Nebel; steigt die Hitze bis zum Schmelzen und Verdampfen, so sublimirt sich Einfachiodquecksilber-Ammoniak, Einfachchlorquecksilber, Salmiak und Hydriod-Ammoniak. Wasserbildung lässt sich nicht deutlich wahrnehmen. — Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in erwärmter Salzsäure zu einer farblosen Flüssigkeit, welche, wenn sie concentrirt ist, beim Erkalten rothe Krystalle von Iodquecksilber und zugleich gelbe Krystalle von Chlorquecksilber-Iodquecksilber absetzt. — Kochende Kalilauge wirkt nicht zersetzend und entwickelt kein Ammoniak. RAMMELSBURG (*Pogg.* 48, 173).

**S. Iodquecksilber-Hydriodammoniak oder Iod-Quecksilberammonium.** — Die wässrige Lösung von 144 Th. (1 At.) Hydriodammoniak löst in der Hitze 683 Th. (3 At.  $3 \cdot 226 = 678$ ) Einfachiodquecksilber. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil desselben wieder ab, und die übrige Flüssigkeit liefert dann viel gelbe Nadeln des zweifachsauren Salzes. — Dieselben sind luftbeständig. Sie verlieren im Vacuum 3,8 Proc. Wasser und färben sich pomeranzengelb. Sie schmelzen bei gelinder Hitze zu einer Flüssigkeit, welche unter Kochen ungefähr 3 Proc. Wasser entwickelt, dicklicher und dunkelroth wird, und beim Erkalten zu wasserfreien Krystallen erstarrt, welche mit der Zeit die rothe Farbe des Iodquecksilbers annehmen. Bei stärkerem Erhitzen sublimirt sich ein Theil des Salzes unzersetzt; der andere zerfällt in Iod, Iodquecksilber und andere Producte. — Wasser scheidet aus den Krystallen 40 Proc. Iodquecksilber ab, so dass die Lösung auf 1 At. Hydriodammoniak nicht mehr ganz 1 At. Iodquecksilber hält. Beim Abdampfen und Erkalten dieser Lösung erhält man wieder Krystalle des zweifachsauren Salzes, so dass in der Mutterlauge überschüssiges Hydriodammoniak bleibt. P. BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, 345).

Trocken.			Krystallisirt.			BOULLAY.
NH <sup>3</sup> , HJ	144	24,16	NH <sup>3</sup> , HJ	144	23,45	24,8
2HgJ	452	75,84	2HgJ	452	73,63	71,9
			2HO	18	2,93	3,8
NH <sup>3</sup> , HJ + 2HgJ 596			+ 2Ag 614			100,0
	100,00			100,00		

**T. Bromquecksilber-Ammoniak.** — Kaltes Einfachbromquecksilber nimmt in der Kälte kein Ammoniakgas auf; aber darin gelinde geschmolzen, dann abgekühlt, absorbiert es 3,41 Proc., also weniger, als  $\frac{1}{2}$  At. Ammoniak. Doch gab der Versuch ohne Zweifel zu wenig Ammoniak, weil etwas Bromquecksilber verdampfen musste. H. ROSE (*Pogg.* 20, 160). — Wasser zieht aus der Verbindung Hydrobromammoniak und lässt ein gelbes Pulver, welches mit wässrigem Schwefelkalium, nicht mit Kalilauge, Ammoniak entwickelt. RAMMELSBURG (*Pogg.* 55, 248).

**U. Bromquecksilber-Amidquecksilber.** — Ammoniak fällt aus wässrigem Einfachbromquecksilber ein weisses Pul-



ver, nicht in Wasser und Weingeist, wenig in Ammoniak löslich. Beim Erhitzen zerfällt es in Stickgas, Ammoniakgas, Wasserdampf und sich sublimirendes Halbbromquecksilber. LÖWIG. Bei sehr langsamem Erhitzen gibt es viel Ammoniakgas, ohne Stickgas, dann ein Sublimat von  $\text{NH}^3, 2\text{HgBr}$ , und als Rückstand  $\text{Hg}^3\text{N}, 2\text{HgBr}$ . —  $6(\text{Hg}, \text{NH}^3 + \text{HgBr}) = 3\text{NH}^3 + \text{NH}^3, 2\text{HgBr} + 2(\text{Hg}^3\text{N}, 2\text{HgBr})$ . MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 455).

V. *Bromquecksilber-Hydrobromammoniak* oder *Brom-Quecksilberammonium*. — Das Einfachbromquecksilber löst sich reichlich in wässrigem Hydrobromammoniak; kohlensaure Alkalien fallen aus der Lösung die Verbindung U. LÖWIG.

W. *Bromsaures Quecksilberoxydul mit Ammoniak?* — Frischgefälltes bromsaures Quecksilberoxydul gibt mit überschüssigem Ammoniak einen schwarzen Körper und eine Flüssigkeit. — Der schwarze Körper behält beim Waschen und Trocknen an der Luft seine Farbe; er enthält 74,76 bis 75,02 Proc. Quecksilberoxydul und auch etwas metallisches Quecksilber; er entwickelt mit Kali nur einen Theil seines Ammoniaks, mit Schwefelkalium sämmtliches, 1,86 bis 2,22 Proc. betragend; er löst sich in Salzsäure unter heftiger Entwicklung von Brom und Chlor mit gelber Farbe; er verwandelt sich in erhitzter Salpetersäure in eine weiße unlösliche Verbindung, welche salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak zu sein scheint. — Die ammoniakalische Flüssigkeit lässt beim Stehen Quecksilber und bromsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak fallen; bei gelindem Verdunsten gibt sie Krystalle von bromsaurem Ammoniak, während die Mutterlauge Quecksilber hält. RAMMELSBURG.

X. *Bromsaures Quecksilberoxyd-Amidquecksilber* oder *gewässertes bromsaures Quecksilberoxyd-Stickstoffquecksilber*. —  $\text{HgNH}^2 + 3\text{HgO}, \text{BrO}^3$  oder  $\text{Hg}^3\text{N} + \text{HgO}, \text{BrO}^3 + 2\text{Aq}$ . — Entsteht beim schwachen Uebersättigen des wässrigen bromsauren Quecksilberoxyds mit Ammoniak als ein gelbweisser, sich langsam absetzender Niederschlag. Das Filtrat hält bromsaures Ammoniak. — Derselbe detonirt beim Erhitzen in einer Glasröhre auch bei kleinen Mengen heftig, unter Zerschmetterung der Röhre und Ausscheidung von metallischem Quecksilber. Beim Kochen mit wässrigem Schwefelkalium oder Iodkalium entwickelt er 3,335 Proc. Ammoniak, beim Kochen mit Kalilauge nur eine Spur. RAMMELSBURG (*Pogg.* 55, 82).

RAMMELSBURG.			
4 Hg	400	71,63	71,52
N	14	2,51	2,75
2 H	2	0,36	
3 O	24	4,80	
BrO <sup>5</sup>	118,4	21,20	
	558,4	100,00	

Y. *Halbchlorquecksilber-Ammoniak*. — Sublimirtes Kalomel absorbiert, unter völliger Schwärzung, sehr wenig Ammoniak; auf nassem Wege erhaltenes nimmt 7,38 Proc. auf, und bildet ein schwarzes Pulver, welches sowohl beim Aussetzen an die Luft, als bei gelindem Erhitzen alles Ammoniak verliert und wieder weiss wird, und sich bei stür-

kerem Erhitzen als reines Kalomel sublimirt. H. ROSE (Pogg. 20, 158).

			H. ROSE.
NH <sup>3</sup>	17	6,74	6,87
Hg <sup>2</sup> Cl	235,4	98,26	93,13
NH <sup>3</sup> , Hg <sup>2</sup> Cl	252,4	100,00	100,00

**Z. Halbchlorquecksilber-Halbamidquecksilber.** — Kalomel verwandelt sich mit wässrigem Ammoniak in ein, in feuchtem Zustande schwarzes, in trockenem Zustande dunkelgraues Pulver. In der ammoniakalischen Flüssigkeit findet sich die Hälfte des Chlors vom Kalomel. KANE.

			KANE.
4 Hg	400	88,61	88,88
NH <sup>2</sup>	16	3,55	3,36
Cl	35,4	7,84	7,95
Hg <sup>2</sup> , NH <sup>2</sup> + Hg <sup>2</sup> Cl	451,4	100,00	99,64

In einer Glasröhre erhitzt, gibt es zuerst eine Spur Wasser nebst viel Stick- und Ammoniak-Gas, hierauf, unter Erglimmen, ein Sublimat von Kalomel und Quecksilber. [Etwa so:  $3(\text{Hg}^2, \text{NH}^2 + \text{Hg}^2\text{Cl}) = 6\text{Hg} + 3\text{Hg}^2\text{Cl} + 2\text{NH}^3 + \text{N}$ .] — Es verändert sich nicht beim Erhitzen an der Luft auf 82°, oder bei längerem Kochen mit Wasser oder Ammoniak. — Beim Kochen mit wässrigem Iodkalium entwickelt es allen Stickstoff in Gestalt von Ammoniak, mit Kalilauge nur einen Theil. KANE (Phil. Mag. J. 11, 504; auch Pogg. 42, 380; auch Ann. Pharm. 18, 298). — Leitet man über das, zuvor bei 100° an der Luft getrocknete Pulver salzsaures Gas, so verwandelt es sich, ohne eine Spur wässrige Salzsäure zu bilden (wodurch die Abwesenheit von Sauerstoff dargethan wird), in ein weißes Gemisch von Halbchlorquecksilber und Salmiak. ULLGREN (Pogg. 42, 392).  $\text{Hg}^2, \text{NH}^2 + \text{Hg}^2\text{Cl} + 2\text{HCl} = 2\text{Hg}^2\text{Cl} + \text{NH}^3, \text{HCl}$ . Hiernach müssen 451,4 Th. (1 At.) der Verbindung 524,2 Th. weißes Gemisch liefern; ULLGREN erhielt 528,6 Th., was der Analyse von KANE völlig entspricht, und beweist, dass Amid, und nicht Ammoniak, in der Verbindung enthalten ist.

**AA. Einfachchlorquecksilber-Ammoniak.** — 1. Man setzt erhitzten Aetzsublimat einem Strom von Ammoniakgas aus. In der Kälte wird das Ammoniak sehr langsam absorbirt, in 2 Tagen 5,75 Procent; aber gelinde geschmolzen, dann abgekühlt, nimmt der Sublimat sogleich 6,8 Proc. auf. H. ROSE. GROUVELLE fand schon früher, dass 2 At. Aetzsublimat 1 At. Ammoniak aufnehmen. — 2. Man destillirt Quecksilberoxyd mit Salmiak. MITSCHERLICH.

Die Verbindung gleicht dem Aetzsublimat, schmilzt beim Erhitzen und sublimirt sich in Tropfen, gleich diesem, ohne beträchtlichen Ammoniakverlust. Sie löst sich nicht in Wasser, wird aber bei längerem Kochen damit gelblich; auch in Kalilauge färbt sie sich blassgelb. H. ROSE (Pogg. 20, 158). — Sie löst sich in Wasser als Alembrothsalz, während unschmelzbarer weißer Präcipitat bleibt. KANE.  $2(\text{NH}^3, 2\text{HgCl}) = (\text{Hg}, \text{NH}^2 + \text{HgCl}) + (2\text{HgCl} + \text{NH}^4\text{Cl})$ . — Sie löst sich theilweise in Wasser, unter Abscheidung von Quecksilberoxyd-Ammoniak [?], von welchem sich aus der Lösung noch ein Theil durch Kali fällen lässt. GROUVELLE (Scho. 39, 493).

	NH <sup>3</sup>	17	5,91	H. ROSE.
	2 HgCl	270,8	94,09	6,37
	NH <sup>3</sup> , 2 HgCl	287,8	100,00	93,63
				100,00

Lässt sich auch betrachten als  $\text{HgAd}, \text{HCl} + \text{HgCl}$ , KANE, — oder, 2mal genommen, als  $\text{Hg}, \text{NH}^2 + 3\text{HgCl} + \text{NH}^4\text{Cl}$ , — oder, 3mal genommen, als  $\text{Hg}^3\text{N}, \text{HCl} + 3\text{HgCl} + 3(\text{NH}^4\text{Cl})$ .

**BB. Chlorquecksilber-Amidquecksilber.** — Wurde früher nach HENNEL für eine Verbindung von 2 At. Quecksilberoxyd mit 1 Salmiak gehalten, bis KANE zeigte, dass hiervon 2 At. Sauerstoff und 2 At. Wasserstoff abzuziehen seien. — Wurde sonst mit der folgenden Verbindung unter dem Namen: *Weisser Präcipitat*, *Mercurius praecipitatus albus* zusammenbegriffen, bis WÖHLER (*Ann. Pharm.* 26, 203) und KANE die Verschiedenheit der beiden Arten darthaten. Der hier zu betrachtende lässt sich als *unschmelzbarer weisser Präcipitat* unterscheiden. Es gehört hierher der weisse Präcipitat der Badischen Pharmacopöe. — Man fällt wässrigen Aetzsublimat durch wenig vorherrschendes Ammoniak, wäscht den Niederschlag mit wenig kaltem Wasser aus, presst zwischen Papier aus, und trocknet bei gelinder Wärme. —  $2\text{HgCl} + 2\text{NH}^3 = \text{HgCl}, \text{HgNH}^2 + \text{NH}^4\text{Cl}$ . KANE. 272 Th. (2 At.) gelöster Aetzsublimat, durch wässriges Ammoniak gefällt, welches 34 Th. (2 At.) Ammoniak hält, liefern ein neutrales Filtrat, welches beim Abdampfen 1 At. Salmiak lässt. HENNEL (*Quart. J. of Sc.* 18, 297). — 270,8 Th. (2 At.) Aetzsublimat liefern 252,2 Th. (1 At. ist = 251,4) weissen Präcipitat, und das Filtrat hält 35,9 Th. (1 At.) Chlor. KANE. 270,8 Th. Sublimat liefern 254,6 Th. gelind getrockneten weissen Präcipitat. GEISELER (*N. Br. Arch.* 21, 147). — Man darf den flockigen Niederschlag nicht zu lange waschen, besonders nicht mit heissem Wasser, sonst wird er gelblich durch Beimengung der Verbindung DD (III, 547). KANE. — Auch bei der Fällung des Aetzsublimats durch kohlensaures Ammoniak erhält man weissen Präcipitat. DUFLOS. — Nach WINCKLER erhält man durch Schütteln von Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber mit concentrirtem Ammoniak ebenfalls weissen Präcipitat. [Sollte diesem nicht Quecksilberoxyd-Ammoniak beigemengt sein?] ]

Weisses, ziemlich leichtes Pulver von erst erdigem, dann metallischem Geschmack. FOURCROY.

			KANE.	RIEGL.	HENNEL.	FOURCROY.
2 Hg	200	79,56	79,60	78,85	74,06	75
N	14	5,57	6,37	6,35	5,24	
2 H	2	0,79				
Cl	35,4	14,08	13,85	13,86		
HO			0,58			
	251,4	100,00	99,40	99,06		

SOUBIRAN (*J. Pharm.* 12, 243; auch *N. Tr.* 12, 2, 161) erhielt, wohl weil er zu lange gewaschen hatte, wodurch sich viel gelbe Verbindung DD beimgte, 82 Proc. Quecksilber und nur 7,9 Proc. Chlor.

$\text{Hg}, \text{NH}^2 + \text{HgCl}$ , KANE, oder  $\text{Hg}^3\text{N} + \text{HgCl} + \text{NH}^4\text{Cl}$ , RAMMELSBERG. **Zersetzungen.** Zerfällt noch vor dem Glühen ohne alle Schmelzung (doch unter gelblicher Färbung, GEISELER) in ein Sublimat von Kalomel, 93 Proc. betragend, und in ein Gemeng von 1 Maafs Stickgas und 2 Maafs Ammoniakgas. KANE.  $3(\text{HgNH}^2 + \text{HgCl}) = 3\text{Hg}^2\text{Cl} + \text{N} + 2\text{NH}^3$ . Das Kalomel zeigt sich meistens durch das Ammoniak geschwärzt. KANE. — Erhitzt man sehr gelinde, so entwickelt sich zuerst viel Ammoniak ohne eine Spur von Stickgas; hierauf sublimirt sich Chlorquecksilber-

Ammoniak (durch seine Schmelzbarkelt vor dem Verdampfen von Kalomel unterscheidbar), und in der Retorte bleibt Chlorquecksilber-Stickstoffquecksilber, EE (III, 548) als rother Körper.  $6(\text{HgNH}_2 + \text{HgCl}) = 3\text{NH}_3 + \text{NH}_3, 2\text{HgCl} + 2(\text{Hg}_2\text{N}, 2\text{HgCl})$ . E. MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 454). — Entwickelt beim Erwärmen mit wässrigem Schwefelbaryum oder Iodkalium unter Bildung von Schwefel- oder Iod-Quecksilber allen Stickstoff als Ammoniak. KANE. — Auch die kochende gesättigte Lösung des Chlorkaliums oder Chlornatriums entwickelt Ammoniak, unter Auflösung von Aetzsublimat. RAMMELSBURG (*Pogg.* 48, 189). — Entwickelt mit Kali oder Kalk, unter gelblicher Färbung, bloß die Hälfte des Ammoniaks, welche es zu liefern vermöchte, und erzeugt das gelbe Pulver DD, nur etwas blasser. KANE. — Ammoniak ist ohne Wirkung. KANE. — Löst sich nicht in Wasser, sondern färbt sich damit gelblich, und wird durch kochendes Wasser in wenigen Minuten völlig in das citronengelbe Pulver DD umgewandelt, während Salmiak an das Wasser tritt.  $2(\text{HgNH}_2 + \text{HgCl}) + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{HgNH}_2 + \text{HgCl} + 2\text{HgO}) + \text{NH}_4\text{Cl}$ . 502,8 Th. (2 At.) weißer Präcipitat geben beim Kochen mit Wasser 450,5 Th. (fast 1 At.) gelbes Pulver, und das Wasser hält 51,5 Th. (fast 1 At.) Salmiak gelöst. KANE (*Phil. Mag. J.* 8, 495; 11, 498; auch *Pogg.* 42, 367; auch *Ann. Pharm.* 18, 135 u. 268; auch *J. pr. Chem.* 8, 219). — Trocknes salzsaures Gas, über die zuvor bei 100° in einem Luftstrom oder bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum getrocknete Verbindung geleitet, welche zuerst auf 100°, dann etwas stärker erhitzt wird, verwandelt sie ohne alle Entwicklung von Wasser in ein geschmolzenes durchsichtiges Gemisch von Einfachchlorquecksilber und Salmiak.  $(\text{HgNH}_2 + \text{HgCl}) + 2\text{HCl} = 2\text{HgCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ . Hierbei sublimirt sich nur etwas Aetzsublimat und Salmiak, keine Spur wässriger Salzsäure. Dabei geben 251,4 Th. (1 At.) weißer Präcipitat 320,6 bis 323,5 des geschmolzenen Gemisches; dasselbe müsste nach der Berechnung  $2 \cdot 185,4 + 58,4 = 394,2$  Th. betragen. Hierdurch wird KANE's Analyse bestätigt. ULLGREN (*Pogg.* 42, 385; auch *Ann. Pharm.* 26, 203). — Beim Kochen mit überschüssigem wässrigem Einfachchlorkupfer erhält man Braunschweiger Grün (II, 412) und eine Lösung von Alembrothsalz.  $3(\text{HgNH}_2 + \text{HgCl}) + 8\text{CuCl} + 6\text{H}_2\text{O} = 2(\text{CuCl}, 3\text{CuO}) + 3(2\text{HgCl}, \text{NH}_4\text{Cl})$ . KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 382). — Der weiße Präcipitat löst sich leicht in Salzsäure als Einfachchlorquecksilber und Salmiak, und in Schwefel- oder Salpeter-Säure als Einfachchlorquecksilber, und schwefelsaures oder salpetersaures Quecksilberoxyd und Ammoniak. FOURCROY. — Er löst sich leicht in wässriger Blausäure. HENNEL. — Er löst sich in warmem wässrigen salzsauren oder salpetersauren Ammoniak. BRETT.

CC. Chlor- und Amid-Quecksilber mit Salmiak. — Schmelzbarer weißer Präcipitat. — Der weiße Präcipitat oder *Mercurius praecipitatus albus* der Preussischen, Hannoverschen, Londoner und mehrerer anderer Pharmakopöen. — 1. Man tröpfelt in ein kochendes wässriges Gemisch von Salmiak und Ammoniak so lange

Aetzsublimatlösung, als sich der Niederschlag wieder löst, und lässt zum Krystallisiren erkalten. Ist bisweilen mit einer kleinen Menge des unschmelzbaren weissen Präcipitats BB verunreinigt. E. MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 453). — 2. Man fällt in der Kälte eine wässrige Lösung von gleichen Theilen Aetzsublimat und Salmiak durch, nicht in zu grossem Ueberschuss zuzufügendes, kohlessaures Natron oder Kali. Dieses ist die Bereitungswiese der Pharmakopöen. — 135,4 Th. (1 At.) Aetzsublimat, mit eben so viel Salmiak in Wasser gelöst, bedürfen zur vollständigen Fällung 260 Th. (beinahe 2 At. = 286,4) krystallisirtes kohlessaures Natron, und liefern 140,8 Th. gut getrockneten weissen Präcipitat; die Flüssigkeit hält noch 2,03 Th. Quecksilber gelöst. GRISLER. [Zufolge KANE's Analyse sollten 135,4 Th. Sublimat, falls kein Quecksilber gelöst bliebe, 152,4 Präcipitat liefern.] Wendet man, statt 260 Th., 960 Th. krystallisirtes kohlessaures Natron zur Fällung an, so ist der Niederschlag weniger rein weiss, und färbt sich beim Auswaschen auf dem Filter oberflächlich gelb, wird aber beim Auswaschen mit Salmiakwasser wieder weiss. Beim Fällern in der Wärme tritt bei überschüssigem kohlessauren Natron die gelbe Färbung des Niederschlags leichter ein. GRISLER (*N. Br. Arch.* 21, 147). Durch Fällern der Lösung von Salmiak und Aetzsublimat mittelst kohlessauren Ammoniaks erhält man denselben Körper. DUFLOS. — 3. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man den unschmelzbaren weissen Präcipitat BB mit Salmiaklösung kocht. KANE. — Rothcs Quecksilberoxyd wirkt auf kalte Salmiaklösung nicht ein; in erwärmter färbt es sich, wenn auf 108 Th. Oxyd 29,5 Th. Salmiak kommen, blassgelb, und bei 59 Th. Salmiak verwandelt es sich in weissen Präcipitat. GEIGER (*Mag. Pharm.* 11, 153). Ist der Salmiak überschüssig, so entsteht schmelzbarer weisser Präcipitat. Gm.

Nach (1) kleine Rhombendodekaeder, MITSCHERLICH, nach (2) weisses Pulver.

Schmilzt beim Erhitzen (zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit, WÖHLER), unter Entwicklung von Stickgas und Ammoniakgas, und sublimirt sich dann theils als eine durchsichtige, gummiähnliche, theils als eine weisse undurchsichtige Masse, welche an Wasser Salmiak und Aetzsublimat abtrifft, während Kalomel bleibt. War der Präcipitat vorher gut getrocknet, so liefert er hierbei keine Spur Wasser. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 380). Der Präcipitat verändert sich nicht bei 135°; bei 180° gibt er Ammoniak und ein weisses Sublimat, und bei 300° schmilzt er zu einer dünnen gelblichen Flüssigkeit. DUFLOS (*N. Br. Arch.* 23, 311). — Unterbricht man die Erhitzung, wenn sich kein Ammoniak mehr entwickelt, so erstarrt die dunkelgewordene Flüssigkeit zu einer rothbraunen faserigen Masse. KAUS u. VARLE (*N. Br. Arch.* 27, 40). — Kochendes Wasser verwandelt diesen weissen Präcipitat in dasselbe gelbe Pulver DD, wie den unschmelzbaren, nur dass es bei erstem viel mehr Salmiak aufnimmt. KANE. — Säuren, auch concentrirte Essigsäure, lösen den Präcipitat.

	A		KANE.		B		DUFLOS.	BRUGL.
2 Hg	300	65,62	65,91	2 Hg	300	70,89	69,47	69,23
2 N	28	9,10	8,96	N	14	3,31	3,24	3,16
4 H	6	1,96	1,92	3 H	3	0,71	0,69	0,68
2 Cl	70,8	23,23	22,57	2 Cl	106,2	25,09	24,30	24,23
	304,8	100,00	99,36		423,2	100,00	97,70	97,30

Die, nach der Analyse von KANE aufgestellte, Berechnung A gibt entweder die Formel:  $\text{NH}^3, \text{HgCl}$ , oder  $\text{Hg}, \text{NH}^3 + \text{HgCl} + \text{NH}^4\text{Cl}$ , oder  $\text{Hg}^3\text{N} + \text{HgCl} + 3(\text{NH}^4\text{Cl})$ . Nach dem analogen Verhalten dieser Verbindung mit dem unschmelzbaren weissen Präcipitat ist eine der 3 letzteren Formeln vorzuziehen. — Entweder gibt es noch eine dritte Art von weissem Präcipitat, welcher die Analysen von DUFLOS und RINGEL entsprechen, oder es hat bei diesen ein Versehen stattgefunden.

**DD. Quecksilberoxyd-Chlor- und Amid-Quecksilber.**

—  $\text{Hg}, \text{NH}^3 + \text{HgCl} + 2\text{HgO}$ . — Man kocht den unschmelzbaren oder den schmelzbaren weissen Präcipitat mit Wasser aus. 541,6 Th. (4 At.) Aetzsublimat, mit Ammoniak gefällt und gekocht, bis der Niederschlag völlig in das hellgelbe Pulver verwandelt ist, liefern 454 Th. (fast 1 At.) gelbes Pulver; die Flüssigkeit hält 102,8 (fast 3 At.) Chlor, nebst einer Spur Quecksilber. Auch kann man weissen Präcipitat mit Kali auskochen. KANE. — Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man über, bei  $100^\circ$  getrocknetes  $\text{HgCl}, 3\text{HgO}$  bei  $150^\circ$  trocknes Ammoniakgas leitet. ULLGREN.

Hellgelbes schweres Pulver, nach raschem Trocknen körnig. Das durch Kochen mit Kali erhaltene ist etwas blasser gelb, und versichert etwas stärker bei raschem Erhitzen. KANE.

			KANE.
4 Hg	400	85,58	86,23
N	14	2,99	}
2 H	2	0,43	
Cl	35,4	7,58	7,77
2 O	16	3,42	

467,4 100,00

$\text{Hg}, \text{NH}^3 + \text{HgCl} + 2\text{HgO}$ . — Löst sich auch betrachten als  $\text{Hg}^3\text{N} + \text{HgCl} + 2\text{HO}$ . RAMMELSBERG.

Gibt bei allmählichem Erhitzen Ammoniak, Stickgas und Wasser, hierauf ein, 94,01 Proc. betragendes, sublimirtes Gemeng von Kalomel und Quecksilber. Es bleibt kein Oxyd zurück. KANE. — Entwickelt mit wässrigem Schwefelkalium Ammoniakgas, unter Bildung von Schwefelquecksilber. ULLGREN. — Bräunt sich beim Erwärmen mit wässrigem Iodkalium unter Ammoniakentwicklung. KANE. Der sich hierbei bildende braune Körper ist die dem gelben Pulver entsprechende Iodverbindung (III, 540), und die Ammoniakentwicklung ist nur secundär, durch Einwirkung des überschüssigen Iodkaliums auf die braune Verbindung hervorgebracht. Auch die kochende gesättigte Lösung des Chlorkaliums oder Chlornatriums entwickelt mit dem gelben Pulver, unter Aufnahme von Quecksilber, Ammoniak. RAMMELSBERG (Pogg. 48, 181). — Concentrirte Salpetersäure, welche durch Erhitzen von aller Untersalpetersäure befreit wurde, und daher beim Erhitzen mit salpetersaurem Ammoniak oder mit Aetzsublimat keine salpetrige Dämpfe entwickelt, erzeugt dieselben beim Erhitzen mit dem gelben Pulver. ULLGREN (Pogg. 48, 885). — Kochende Kalilauge entwickelt kein Ammoniak, wirkt nicht zersetzend, und ändert nur etwas die Farbe. KANE, ULLGREN. — Das gelbe Pulver löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Salz- oder Salpeter-Säure. KANE (Pogg. 48, 867).

**EE. Chlorquecksilber - Stickstoffquecksilber, oder Chlor- und Stickstoff-Quecksilber.** — Bleibt zurück, wenn man unschmelzbaren weissen Präcipitat in einer, in leichtflüssiges Metallgemisch eingesenkten Retorte sehr behutsam erhitzt, bis alles Ammoniak entwichen ist, und sich alles Chlorquecksilber-Ammoniak sublimirt hat, und bis ein wenig Kalomel sich zu sublimiren beginnt. vgl. (III, 544 bis 545).

Kleine rothe Krystalschuppen, dem Quecksilberoxyd ähnlich.

Zerfällt, über den Siedpunct des Quecksilbers erhitzt, in Stickgas und sich sublimirendes Kalomel und Quecksilber.  $\text{Hg}^3\text{N}, 2\text{HgCl} = \text{N} + \text{Hg} + 2\text{Hg}^2\text{Cl}$ . — Löst sich in kochender Salzsäure ohne Gasentwicklung zu Salmiak und Aetzsublimat.  $\text{Hg}^3\text{N}, 2\text{HgCl} + 4\text{HCl} = 5\text{HgCl} + \text{NH}^4\text{Cl}$  Kochendes Vitriolöl wirkt ähnlich. — Löst sich nicht und zersetzt sich nicht beim Kochen mit selbst concentrirter Salpetersäure, mit verdünnter Schwefelsäure, mit Alkalien oder mit Wasser. E. MITSCHERLICH (J. pr. Chem. 19, 453).

Berechnung nach MITSCHERLICH.

5 Hg	500	85,50
N	14	2,39
2 Cl	70,8	12,11
<hr/>		
$\text{Hg}^3\text{N}, 2\text{HgCl}$	584,8	100,00

**FF. Einfachchlorquecksilber-Salmiak oder Einfach-Chlorquecksilberammonium.** — a. Mit überschüssigem Salmiak. — Satz der Weisheit oder Wissenschaft, Sal Alembroth der Alchemisten. — Wird gewöhnlich durch Auflösen gleicher Theile Aetzsublimat und Salmiak in Wasser und Abdampfen dargestellt. Hierbei kommen fast 3 At. Salmiak auf 1 At. Aetzsublimat. — Auch beim Kochen von Salmiaklösung mit Quecksilberoxyd, oder Quecksilberoxydul (hier unter Ausscheidung von Metall) bildet sich unter Ammoniakentwicklung eine Lösung von Aetzsublimat und Salmiak; eben so beim Kochen mit kohlensaurem Oxyd oder Oxydul, unter Entwicklung von kohlensaurem Ammoniak. WITTSTEIN (Repert. 57, 70).

135,4 Th. (1 At.) Aetzsublimat lösen sich bei 15,6° in 136 Th. gesättigter Salmiaklösung. [Hierin sind nach KARSTEN (I, 898) ungefähr 37 Th. Salmiak anzunehmen, und es kommen hierbei ungefähr 3 At. Aetzsublimat auf 2 Salmiak.] Die so mit Aetzsublimat gesättigte Salmiaklösung löst jetzt noch etwas über 37 Th. Salmiak auf [dadurch entsteht das Verhältniss von 8 At. Aetzsublimat auf 4 At. Salmiak]. J. DAVY (Phil. Transact. 1822, 362).

Die Lösung von gleichen Theilen Aetzsublimat und Salmiak in Wasser gibt mit ätzenden und kohlensauen Alkalien weissen Präcipitat. Auch Brunnenwasser, wenn es kohlensauen Kalk hält, fällt denselben, in der Kälte langsam, in der Wärme sogleich. Zucker fällt daraus nicht in der Kälte, aber bei 87° Kalomel. SCHINDLER (Mag. Pharm. 29, 265; Repert. 86, 238). vgl. WINCKLER (Repert. 33, 196; 39, 255).

b. *Einfachsaures.* —  $\text{NH}^4\text{Cl}, \text{HgCl}$ . — 1. Die Lösung von gleichen Theilen Aetzsublimat und Salmiak liefert beim Abdampfen und Erkalten zuerst Krystalle von Salmiak, dann bei weiterem Abdampfen und Erkalten der Mutterlauge, neben Salmiak, auch Krystalle des Chlorsalzes, die mechanisch zu trennen und durch Umkrystallisiren zu reinigen sind. Sou-

**BEIRAN.** — 2. Man lässt die Auflösung von 1 At. [53,4 Th.] Salmiak und 1 At. [135,4 Th.] Aetzsublimat in wenig kochendem Wasser erkalten, gießt die Mutterlauge von den Krystallen ab, welche überschüssigen Aetzsublimat halten, und verdunstet sie in der Darre zum Krystallisiren, und erhält dann noch aus der übrigen Mutterlauge durch Verdunsten an der Luft oder im Vacuum besonders schöne Krystalle. **Soubeiran** (*J. Pharm.* 12, 184 u. 238; auch *N. Tr.* 13, 1, 201).

Wasserhelle, lange, gerade abgestumpfte rhombische Säulen und Nadeln, bisweilen die Endkanten, oder die stumpfen Ecken abgestumpft. Sie sind luftbeständig, werden aber schon bei 40° undurchsichtig und verlieren bei 100° 5,5 Proc. Wasser. — Bis zur theilweisen Sublimation erhitzt, zerfällt das Salz in ein ammoniakreicheres Sublimat und einen quecksilberreicheren Rückstand.

Das Salz löst sich in 0,66 Th. Wasser von 10°, und fast in jeder Menge kochendem Wasser. Die kochende Lösung entwickelt einen Dampf von metallischem Geschmack. Sie wird durch wenig Hydrothion weiß, durch mehr schwarz gefällt; sie gibt mit Kali oder Natron unter Entwicklung von Ammoniak weissen Präcipitat, wird aber durch Ammoniak nicht niedergeschlagen [sie wird weiss gefällt, *Gm.*], und durch Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure nicht verändert. **Soubeiran.** — Die Lösung von 135,4 Th. (1 At.) Aetzsublimat und 53,7 Th. (1 At.) Salmiak in 49 Th. (5½ At.) Wasser ist bei ungefähr 41° flüssig, und setzt bei langsamem Erkalten gedrückte 4seitige Säulen ab; beträgt die Wassermenge 144 Th. (16 At.), so hat die Lösung 1,58 spec. Gew. und ist noch bei 43° flüssig. **J. Davy.**

	Trocken.			Krystallisirt.		Soubeiran.
NH <sub>3</sub>	17	9,00	NH <sub>3</sub>	17	8,60	9,0
H	1	0,53	H	1	0,50	
Hg	100	52,97	Hg	100	50,56	51,2
2 Cl	70,8	37,50	2 Cl	70,8	35,79	36,2
			HO	9	4,55	5,5
	188,8	100,00		197,8	100,00	

**c. Zweifachsaures.** — 1. Man sublimirt ein Gemisch aus 53,4 Th. Salmiak und 270,8 Aetzsublimat. **J. Davy.** — 2. Man löst dasselbe in Wasser, und lässt krystallisiren. — Je nach den Umständen erhält man Krystalle des trocknen oder des einfach-gewässerten Salzes. **Kane.** — Die wasserfreie Verbindung schieft in Rhomboedern an. **Kane.** Sie ist leicht schmelzbar, und gesteht beim Erkalten zu einer granweissen, schwach perlglänzenden Masse. Sie verdampft erst bei einer viel höheren Temperatur, als Salmiak oder Aetzsublimat für sich, und zwar unter einiger Zersetzung, so dass die sublimirte Masse Spuren von Kalomel und Salzsäure beigemischt enthält. **J. Davy.**

Die gewässerten Krystalle sind lange seidenglänzende Nadeln. **Kane.** Sie haben dieselbe Form, wie das entspre-



chende Kalisalz (III, 561). **MITSCHERLICH** (*J. pr. Chem.* 19, 453). — Die Lösung von 1 At. der trocknen Verbindung in 8 At. Wasser ist bei 60° flüssig, und geseht beim Erkalten in Nadeln; die in 16 At. Wasser bildet bei 29° eine Flüssigkeit von 1,98 spec. Gew. und erstarrt bei 13°. **J. DAVY** (*Phil. Transact.* 1803, 369).

Trocken.			Gewässert.		
NH <sup>+</sup> Cl	58,4	16,47	NH <sup>3</sup>	53,4	16,02
2HgCl	270,8	83,53	2HgCl	270,8	81,28
			HO	9	2,70
NH <sup>+</sup> Cl, 2HgCl 824,2			+ Aq 338,2		
100,00			100,00		

**GG. Basisch-flusssaures Quecksilberoxyd-Ammoniak.**

— Das Einfachfluorquecksilber bildet beim Uebergießen mit wässrigem Ammoniak ein weißes basisches Doppelsalz. **BERZELIUS**.

**HH. Salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak.** —

**a. Basisch.** — *Mercurius solubilis* **HAHNEMANNI**, **HAHNEMANN'S lösliches Quecksilber.** — Man fällt sehr verdünntes salpetersaures Quecksilberoxydul, welches möglichst frei von überschüssiger Salpetersäure und von salpetersaurem Quecksilberoxyd ist, in der Kälte unter fleissigem Umrühren durch allmählig, in unzureichender Menge zugesetztes, sehr verdünntes wässriges oder weingeistiges Ammoniak, bringt den Niederschlag schnell aufs Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser, presst ihn zwischen Papier aus, und trocknet ihn im Schatten bei gewöhnlicher Temperatur. — Schon die ersten kleinen Mengen Ammoniak fällen kein reines Oxydul, sondern mit eben so viel salpetersaurem Ammoniak verbundenes, wie die folgenden. **C. G. MITSCHERLICH.** (Nach **SOUBEIRAN** hält der erste Niederschlag bloß Oxydul mit etwas Salpetersäure und kein Ammoniak. Nach **PAGENSTECHE** ist der allererste Niederschlag, welchen sehr wenig Ammoniak erzeugt, heller, als der hierauf durch mehr Ammoniak hervorgebrachte; **MITSCHERLICH** bemerkte diesen Unterschied nie; sehr wenig Ammoniak färbt die Lösung dunkelbraun. — Uebersättigt man die Quecksilberlösung mit Ammoniak, so hält das Filtrat basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak, welches sich beim Verdunsten des Ammoniaks in Krystallen ausscheidet. **PAGENSTECHE**.

Hält die Quecksilberlösung Oxyd beigemischt, so fällt zugleich basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak nieder, welches die Farbe des Niederschlags blasser grau macht; bei überschüssiger Salpetersäure entsteht eine grössere Menge von salpetersaurem Ammoniak, welches, wenn es im Ueberschuss einwirkt, vermöge seiner grösseren Affinität zum Quecksilberoxyd, als zum Quecksilberoxydul, einen Theil des Oxyduls im Niederschlage in Metall und Oxyd zersetzt, so dass sich dem Niederschlage Quecksilber und basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak beimengt. Aus demselben Grunde ist baldige Filtration nach der Fällung nöthig. **C. G. MITSCHERLICH.**

Wenn das Ammoniak auf einzelne Theile der Lösung im Ueberschuss einwirkt, so zersetzt es den hier erzeugten Niederschlag um so leichter, je concentrirter es ist, in Metall und sich in überschüssigem Ammoniak lösendes basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak, welches dann beim Vermischen mit der übrigen Flüssigkeit geklärt wird. **C. G. MITSCHERLICH.** Daher ist grosse Verdünnung des Ammoniaks, langsames Hinzugießen durch eine feine Spitze und beständiges starkes Umrühren nöthig. Auch halten **PAGENSTECHE** und **PREISCHL** es für nach-

thellig, wenn das Ammoniak auf die Oberfläche der Flüssigkeit gelangt, [wohl, weil es sich, als specifisch leichter, dann nicht so schnell mischt] und empfohlen daher, das Ammoniak durch einen Scheidetrichter einzugießen, dessen Schnabel zugleich zum Umrühren dient.

Fügt man soviel Ammoniak hinzu, dass die Salpetersäure größtentheils dadurch gesättigt wird, so färbt sich der aufangs fast schwarze Niederschlag immer heller grau, theils weil die Quecksilberlösung häufig von Haus aus Oxyd enthält, und daher bei weiterer Sättigung der Säure basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak absetzt; theils weil sich dasselbe Salz durch örtlich überwiegende Einwirkung des Ammoniaks erzeugt, anfangs in der saureren Flüssigkeit gelöst bleibt, und dann bei weiterem Ammoniakzusatz niederfällt. — Noch lange, ehe alkalische Reaction eintritt, findet nach C. G. MITSCHERLICH die Zersetzung in Metall und Oxyd statt; daher muss man einen großen Theil der Quecksilberlösung unzersetzt lassen. — Um die Menge des zuzufügenden Ammoniaks nicht zu überschreiten, untersucht man entweder, ob eine deconthirte oder abfiltrirte Probe mit frischem Ammoniak noch einen schwarzen Niederschlag gibt, oder man bestimmt im Voraus die Menge des Ammoniaks im Verhältniss zum angewandten salpetersauren Oxydul, wie dieses PAGENSTECHER, PLATZSCH u. A. empfehlen.

Um eine Quecksilberlösung zu erhalten, welche möglichst frei von Oxyd und überschüssiger Säure ist, schüttele man die durch kaltes Zusammenstellen von Salpetersäure mit überschüssigem Quecksilber erhaltenen und mit kaltem Wasser abgespülten Krystalle des zweidrittel- oder einfach-salpetersauren Quecksilberoxyduls (III, 531 u. 532) mit grossen Mengen lauen Wassers, und giesse die Lösung vom zurückbleibenden gelben halbsauren Salze ab. Dieses lässt sich auch noch in lauem Wasser unter höchst behutsamem Zusatz von Salpetersäure lösen, so wie man auch sogleich die Krystalle des zweidrittel- oder einfach-sauren Salzes in Wasser unter Säurezusatz völlig lösen kann; hierbei wird aber meistens zuviel Säure angewandt, wenn man nicht nach jedesmaligem Zusatz einer kleinen Säuremenge längere Zeit schüttelt, um sich zu versichern, dass die Säure zur völligen Lösung des basischen Salzes noch nicht hinreichend ist. — Bei der Bereitungsweise der salpetersauren Quecksilberlösung nach BUCHOLZ (III, 533, 4) ist die Beimischung von Oxyd nicht so sicher zu vermeiden. — Das Oxyd wird in der Quecksilberlösung gefunden durch Fällen derselben in der Kälte mit Kochsalz und Filtriren; im Filtrat befindet sich das vorhanden gewesene Oxyd als Einfachchlorquecksilber. C. G. MITSCHERLICH.

Einzelne Vorschriften s., außer in den Pharmacopöen, bei BUCHOLZ (*Berl. Jahrb.* 1806, 207), BRISSENIHRTZ und BRANDKS (*Br. Arch.* 1, 2, 294), PAGENSTECHER (*Repert.* 15, 252), STRIN u. BUCHNER (*Repert.* 16, 406), MONHEIM (*Repert.* 34, 391), STOLTZK (*Berl. Jahrb.* 25, 1, 49), PLATZSCH (*Zeitschr. Phys. u. Wiss.* 3, 318), C. G. MITSCHERLICH (*Pogg.* 9, 399), DUFLOS (*N. Br. Arch.* 23, 309) u. Andern. — Das Verfahren von DUFLOS hat das Eigenthümliche, dass 1 Th. mit Ammoniakgas gesättigter höchstrectificirter Weingeist, mit 12 Th. Weingeist gemischt, zur Fällung dient, und dass man zu dieser Flüssigkeit die Quecksilberlösung unter Umrühren so lange zusetzt, bis das Gemisch Lackmus schwach röthet. So erhält man ein schwärzeres Präparat, denn das sich bildende salpetersaure Ammoniak übt nach DUFLOS in seiner weingelstigen Lösung nicht die zersetzende Wirkung auf das gefällte Oxydul in Metall und Oxyd aus, wie in seiner wässrigen Lösung. [Bei längerem Zusammenstehen färbt sich aber der Niederschlag auch mit der weingelstigen Flüssigkeit heller grau.]

Im feuchten Zustande schwarz oder grauschwarz, im trocknen schwarzgrau. — Lässt im reinen Zustande keine Quecksilberkügelchen aus sich herausdrücken.

			C. G. MITSCHERLICH.	DUFLOS.	KANE.
3Hg <sup>2</sup> O	624	88,63	88,95	88,8 bis 89,5	85,6
NH <sup>3</sup>	17	2,43	2,46		
NO <sup>5</sup>	54	7,67	7,32		
HO	9	1,28			

3Hg<sup>2</sup>O + NH<sup>3</sup>O, NO<sup>5</sup> 704 100,00

Theilt man die zur Neutralisation der, in der Quecksilberlösung enthaltenen, Salpetersäure nöthige Menge von Ammoniak in 4 Theile, und filtrirt nach jedesmaligem Zufügen eines Viertels, so erhält man folgende 4 Niederschläge: Der erste ist schwarz, und hält, bei 88° getrocknet, 88,8 Proc. Quecksilber; der zweite ist schwarz und hält 84,5 Quecksilber; der dritte ist dunkelgrau und hält 86,7 Quecksilber, und der vierte ist heller grau und hält 89 Proc. Quecksilber. Der erste Niederschlag ist zufolge der darin gefundenen Quecksilbermenge als 2Hg<sup>2</sup>O + NH<sup>3</sup>, NO<sup>5</sup> zu betrachten. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 257).

Nach SOUBEIRAN ist Hahnemann's Quecksilber ein veränderliches Gemisch von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxydul und seinem Protonitrate ammoniaco-mercuriel (III, 555).

Hahnemann's Quecksilber zersetzt sich im Lichte allmählig in Metall und basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd. — Es verflüchtigt sich beim Erhitzen in der Glasröhre, ohne einen Rückstand zu lassen, und ohne ein anderes Sublimat, als Quecksilber zu geben. DUFLOS. Es gibt dabei ein pomeranzengelbes Sublimat von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd. BUCHNER. — Es entwickelt mit Kalilauge etwas Ammoniak (dieses läugnet SOUBEIRAN); es tritt an Barytwasser nur einen Theil der Säure ab, aber an wässriges Schwefelbaryum alle, unter Entwicklung sämtlichen Ammoniaks. C. G. MITSCHERLICH. — Es entwickelt mit Vitriolöl salpetrige Dämpfe. SOUBEIRAN. — Es löst sich in kochender Salzsäure völlig zu salzsaurem Quecksilberoxyd-Ammoniak. C. G. MITSCHERLICH. Wohl so:  $3\text{Hg}^{2}\text{O} + \text{NH}^3, \text{NO}^5 + 7\text{HCl} = 6\text{HgCl} + \text{NH}^4\text{Cl} + \text{NO}^2 + 6\text{HO}$ . Kalte verdünnte Salzsäure verwandelt das Präparat in Kalomel und zieht das selten fehlende Quecksilberoxyd aus, welches sich als basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak bei der Bereitung oder beim Aufbewahren demselben beigemengt hatte. — Bisweilen bildet kalte Salzsäure eine verpuffende Verbindung. C. G. MITSCHERLICH. — Kalte verdünnte Salpetersäure zieht das Quecksilberoxydul, BUCHOLZ, das basisch-salpetersaure Quecksilberoxydul, SOUBEIRAN [oder das reine Hahnemann'sche Quecksilber] aus, und lässt ein schwieriger lösliches weißes Salz [beigemengtes basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak, welches SOUBEIRAN für basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak erklärt]. Kochende Essigsäure löst Alles, bis auf einige Quecksilberkugeln. BUCHOLZ. — Mit wässrigem Ammoniak zerfällt Hahnemann's Quecksilber in Quecksilber und sich lösendes basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak. C. G. MITSCHERLICH. — Eben so verhält es sich gegen schwefel-, salz- oder salpeter-saures Ammoniak, besonders in der Wärme. vgl. WITSTEIN (*Repert.* 57, 62), der je doch von diesem Vorgang eine andere Erklärung gibt.

Der schon länger bekannte *Mercurius cinereus BLACKII* s. *Edinburgensium*, durch Fällung der salpetersauren Quecksilberoxydlösung mittelst kohlensauren Ammoniaks erhalten, ist, wenn man mit gleicher Vorsicht verfährt, wie bei Hahnemann's Quecksilber, mit diesem fast identisch, entwickelt aber mit Säuren etwas Kohlensäure; bei unvorsichtiger Fällung dagegen ist er blassgrau, wohl ein Gemeng von Hahnemann's Quecksilber mit Quecksilber und salpetersaurem Quecksilberoxyd-Ammoniak.

b. *Einfach.* — Durch Abdampfen eines Gemisches von salpetersaurem Quecksilberoxydul und salpetersaurem Ammoniak erhält man säulenförmige Krystalle, deren Auflösung in Wasser sowohl mit Ammoniak, als mit kohlensaurem Kali einen grauen Niederschlag gibt. PAGENSTECHER (*Repert.* 14, 188). Dieser graue Niederschlag ist, da er nach dem Trocknen beim Reiben Quecksilberkügelchen gibt und durch Essigsäure nicht weifs wird, als ein Gemenge von Quecksilber und von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd-Ammoniak zu betrachten, sofern das Quecksilberoxydul im Moment der Fällung in Metall und Oxyd zerfiel. PAGENSTECHER. — Wahrscheinlich dasselbe Salz erhielt BUCHNER (*Repert.* 27, 41) bei der Bereitung von Hahnemann's Quecksilber, als er die Flüssigkeit nach dem Zusatz von wenig Ammoniak über Nacht stehen liess, in kleinen durchscheinenden, bläulichgrauen, metallglänzenden, schief rhombischen Säulen von weifsem Pulver. Sie lösten sich nicht [wenig?] in Wasser, aber in Salpetersäure, entwickelten mit Vitriolöl Salpetersäure, und schwärzten sich mit Kali, entwickelten aber dabei kein Ammoniak. Deshalb nahm sie BUCHNER für basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul. Aber Kali entwickelt nach C. G. MITSCHERLICH Ammoniak viel unvollständiger, als Schwefelbaryum, und unter ähnlichen Umständen von Letzterem erhaltene Krystalle gaben beim Reiben mit Kochsalz weifses Kalomel, können also kein basisches Salz sein.

II. *Verbindungen des basisch-salpetersauren Quecksilberoxyds mit Einfachamidquecksilber.* — a.  $\text{Hg}, \text{NH}^2 + 3\text{HgO}, \text{NO}^2$ ? — Wird bisweilen als gelbweifser Niederschlag erhalten, beim Versetzen des concentrirten salpetersauren Quecksilberoxyds mit sehr überschüssigem Ammoniak. Häufig erhält man statt dessen das Salz b oder c. Hält 84 bis 85 Proc. Quecksilber neben einfach-salpetersaurem Ammoniak. KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 242).

Hierher gehört wohl eines der 3 von PAGENSTECHER (*Repert.* 27, 1) untersuchten Salze: Man übersättigt salpetersaure Quecksilberoxydlösung (oder auch Quecksilberoxydlösung) stark mit Ammoniak, und lässt das Filtrat verdunsten, wobei das Salz niedersfällt. — Hellgelb, wird im Sonnenlichte allmählig braun. — Liefert, unter Wasser durch Hydrothion zersetzt, eine neutrale Lösung von salpetersaurem Ammoniak, welches 6,08 Proc. beträgt, und 96,5 Proc. Schwefelquecksilber (= 83,18 Metall, = 89,84 Oxyd). — Färbt sich beim Erhitzen in der Retorte gelber, entwickelt salpetrige Dämpfe nebst etwas Wasser, gibt ein gelbrothes Sublimat, und lässt ein rothes Pulver, welches bei stärkerem Erhitzen verschwindet, und ein pomeranzengelbes Sublimat ohne alles metallische Quecksilber liefert. — Löst sich in kalter Salzsäure und wird daraus durch Ammoniak unverändert niedergeschlagen. Löst sich ein wenig in Ammoniak, bei dessen Verdunsten es krystallisirt. Wird durch Vitriolöl und warmes wässriges Kali, welches es gelber färbt, nicht zersetzt. PAGENSTECHER.

b.  $\text{Hg}, \text{NH}^2 + 3\text{HgO}, \text{NO}^2$ . — 1. Man versetzt verdünntes salpetersaures Quecksilberoxyd mit einem kleinen Ueberschuss von Ammoniak. SOUBEIRAN. Man muss heifs fällen, oder nach

der Fällung in der Kälte das Gemisch erhitzen; auch kann man das Salz c mit Wasser auskochen. KANE.

Weißes körniges Pulver. — Wird beim Erhitzen gelb, gibt Stickgas, Ammoniak, dann salpetrige Dämpfe und zuletzt Sauerstoffgas und Quecksilber. Wird selbst durch kochendes Kali nicht zersetzt, und entwickelt damit kein Ammoniak. KANE. Gibt, in Wasser vertheilt, beim Durchleiten von Hydrothiongas Schwefelquecksilber und eine neutrale Lösung des salpetersauren Ammoniaks. SOUBEIRAN. KANE. Entwickelt beim Kochen mit Salzsäure salpetrige Dämpfe. Löst sich in kalter Salzsäure, durch Wasser daraus als ein körniges Pulver fällbar; löst sich sehr wenig und ohne Zersetzung in Salpetersäure und Schwefelsäure; löst sich in Ammoniak, daraus durch Wasser theilweise fällbar. SOUBEIRAN. Löst und zersetzt sich nicht in kalter oder kochender Kalilauge und in kaltem oder kochendem Wasser. SOUBEIRAN.

			KANE.	SOUBEIRAN.
4 Hg	400	80,97	81,26	79,8
NH <sup>3</sup>	16	3,24		
3 O	24	4,86		
NO <sup>5</sup>	54	10,98		
	494	100,00		

Löst sich auch betrachten als  $\text{Hg}^3\text{N} + \text{HgO}, \text{NO}^5 + 2\text{HO}$ . HAMMELSBURG.

c.  $\text{Hg}, \text{NH}^3 + 2\text{HgO}, \text{NO}^5$ . — Man fällt verdünnte, möglichst wenig saure salpetersaure Quecksilberoxydlösung durch verdünntes, nicht überschüssiges Ammoniak. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man drittel-salpetersaures Quecksilberoxyd einen Augenblick mit der Lösung des salpetersauren Ammoniaks kocht, welche hierbei sauer wird.  $(2\text{HgO}, \text{NO}^5 + \text{HO}) + \text{NH}^3, \text{NO}^5 = (\text{Hg}, \text{NH}^3 + 2\text{HgO}, \text{NO}^5) + \text{NO}^5 + 2\text{HO}$ .

Weißer, zarter Niederschlag, welcher lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, und sich bei 100° ohne Zersetzung trocknen lässt. — Verhält sich beim Erhitzen, so wie gegen Kali, wie b. Verwandelt sich beim Kochen mit Wasser, welches etwas salpetersaures Ammoniak entzieht, in Salz b, und wird dabei körnig und minder rein weiß. KANE. Löst sich leicht in wässrigem salpetersauren Ammoniak, welches freies Ammoniak hält. C. G. MITSCHERLICH.

			KANE.	C. G. MITSCHERLICH.	PAGENSTEDER
3 Hg	300	77,72	76,41	75,47	74,12
NH <sup>3</sup>	16	4,15	3,78	4,40	
2 O	16	4,15		6,05	5,92
NO <sup>5</sup>	54	18,98	12,66	14,83	NH <sup>4</sup> O, NO <sup>5</sup> 17,40
	386	100,00		100,25	

d.  $\text{Hg}, \text{NH}^3 + 3\text{HgO}, \text{NO}^5 + \text{NH}^4\text{O}, \text{NO}^5$ , nach KANE, oder  $2\text{HgO} + \text{NH}^3, \text{NO}^5$ , nach C. G. MITSCHERLICH. — Das Salz c, in wässrigem salpetersauren Ammoniak gelöst, liefert beim Abdampfen gelbliche Krystalle. Auch J. C. FR. MEYER erhielt durch Uebersättigen des salpetersauren Quecksilberoxyds mit ätzendem oder kohlen-sauren Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Niederschlags und Verdunsten der Flüssigkeit sternförmig vereinigte Krystalle. — Sie werden leicht durch Hydrothionalkalien und Salzsäure, nicht

durch andere Säuren zersetzt. Salpetersäure löst sehr wenig, Schwefelsäure, Ammoniak und Kali sind ohne Wirkung; Barytwasser zersetzt das Salz nur sehr schwierig und unvollständig. C. G. MITSCHERLICH.

Hierher gehört vielleicht auch PAGENSTECHER's Salz, welches aus einem Gemisch von salpetersaurer Quecksilberoxydlösung und salpetersaurem Ammoniak nach einigen Stunden niederfällt, und welches auch bei gelinder Digestion von Quecksilberoxyd mit concentrirtem salpetersauren Ammoniak entsteht. — Es ist weiß, bräunt sich nicht im Lichte, gibt bei der Destillation mehr Wasser, als c, entwickelt jedoch mit Kali Ammoniak und mit Vitriolöl saure Dämpfe. PAGENSTECHER. — Salpetersaures Quecksilberoxyd gibt mit salpetersaurem Ammoniak einen weißen Niederschlag; die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit liefert beim Verdunsten 6seitige Säulen, mit Pyramiden beendigt. FOURCROY (Ann. Chim. 14, 37).

C. G. MITSCHERLICH. PAGENSTECHER.				
2HgO	316	75,86	75,89	73,50
NH <sup>3</sup>	17	5,92	5,90	}
NO <sup>5</sup>	54	18,62	18,13	
	387	100,00	99,14	23,75

e.  $\text{HgNH}^2 + 3\text{HgO}, \text{NO}^2 + 2(\text{NH}^4\text{O}, \text{NO}^2) + 2\text{HO}$  oder  $4\text{HgO} + 3(\text{NH}^4\text{O}, \text{NO}^2)$ . — Die Lösung des Salzes e in kochendem concentrirten salpetersauren Ammoniak gibt, heiß filtrirt, beim Erkalten glänzende Nadeln, welche nach einiger Zeit undurchsichtig und matt werden. — Wasser entzieht dem Salze salpetersaures Ammoniak und lässt Salz c. — Man erhält dasselbe Salz durch Kochen von Quecksilberoxyd mit salpetersaurem Ammoniak. KANE (Ann. Chim. Phys. 72, 249).

KANE.			
4Hg	400	59,52	59,79
4O	32	4,76	
8NH <sup>3</sup>	51	7,59	7,65
8NO <sup>5</sup>	162	24,11	24,70
3HO	27	4,02	
	672	100,00	

Quecksilberoxyd (auch Quecksilberoxydul, unter Abscheidung von Metall) löst sich in sehr überschüssigem salpetersauren Ammoniak zu einer nicht durch Ammoniak fällbaren Flüssigkeit. WITTSTEIN (Repert. 37, 70).

SOUBEIRAN's vermeintliches Oxydulsalz, Protonitrate ammoniacomercuriel. — Man versetzt salpetersaure Quecksilberoxydullösung mit viel Salpetersäure oder salpetersaurem Ammoniak und fällt dann durch Ammoniak; oder man fügt zu der salpetersauren Oxydullösung so lange Ammoniak, bis der Niederschlag weiß zu werden beginnt, filtrirt und fällt durch Ammoniak. — Weißes geschmackloses Pulver. — Es liefert beim Erhitzen in einer Glasröhre, bisweilen unter Lichtentwicklung, salpetrige Dämpfe und rothes Oxyd. Es zerfällt, in Wasser vertheilt, mit Hydrothion in 95,97 Proc. Schwefelquecksilber und in eine neutrale Lösung von salpetersaurem Ammoniak. Es löst sich reichlich in heißem Vitriolöl mit nur geringer Zersetzung. Es löst sich ohne Zersetzung in Salpetersäure, um so reichlicher, je heißer sie ist. Es löst sich langsam in kalter, schneller in heißer Salzsäure. — Es löst sich ziemlich reichlich in wässrigem Ammoniak. Es löst sich nicht und verändert sich nicht, auch beim Kochen, mit Wasser, und concentrirtem Kali oder Natron. — Es enthält 93,3 Proc. (4 At.) Quecksilberoxydul, 1,98 Proc. (1 At.) Ammoniak und 5,92 Proc. (1 At.) Salpetersäure. SOUBEIRAN

(*J. Pharm.* 12, 445, 500 u. 561; auch *N. Tr.* 14, 1, 197; ferner *Ann. Chim. Phys.* 36, 320). — Für diese Angabe scheint die Bildung des Salzes aus einer Quecksilberoxydullösung zu sprechen. Diese hält jedoch häufig auch Oxyd. Außerdem bildet sich dieses aus dem Oxydul, unter Abscheidung von Quecksilber, durch Einwirkung von Ammoniak und salpetersaurem Ammoniak, welches letztere von SOUBIRAN theils als solches, theils in seinen einzelnen Bestandtheilen der Quecksilberlösung zugesetzt wird. Diese Zersetzung des Oxyduls ergibt sich sowohl aus dem (III, 350, unten) Angeführten, als aus folgenden Versuchen von C. G. MITSCHERLICH: Quecksilberoxydul zerfällt rasch unter concentrirtem, langsam unter verdünntem salpetersaurem Ammoniak in Quecksilber und weißes Oxyd-Doppelsalz; fügt man zu Quecksilberlösung, die mit salpetersaurem Ammoniak versetzt wurde, Ammoniak, so fällt auch metallisches Quecksilber nieder, und aus dem Filtrat lässt sich durch Kali weißes Oxyddoppelsalz fällen. — Zwar fand auch SOUBIRAN, dass das mit Hydrothion erhaltene Schwefelquecksilber beim Reiben Quecksilberkügelchen ausscheidet, und bei der Destillation mit Kalk 92 Proc. Quecksilber liefert, also Halbschwefelquecksilber ist; doch erklärt sich dieses vielleicht aus metallischem Quecksilber, welches dem zu diesem Versuche angewandten Präparat beigemischt war. Andererseits spricht die, von SOUBIRAN selbst erkannte Löslichkeit seines Salzes in Salzsäure (ohne Bildung von Kalomel) für die Annahme, dass es ein Oxydsalz ist. Auch vermochten PAGENSTECHER, C. G. MITSCHERLICH und KANE kein solches weißes Oxydsalz darzustellen. — Hiernach möchte SOUBIRAN's Salz das Oxydsalz b sein, zum Theil mit Quecksilber gemengt.

#### Quecksilber und Kalium.

**A. Kalium-Amalgam.** — 1. Beide Metalle vereinigen sich schon in der Kälte und zwar unter starker Wärmeentwicklung. H. DAVY. — 2. Quecksilber, in einer, mit dem negativen Pole einer wenigstens 20 Plattenpaare starken Volta'schen Säule verbundenen, Schale befindlich und mit concentrirtem Kali übergossen, in welchem sich Kalihydrat befindet, und in welches der positive Poladrath taucht, nimmt Kalium auf. BERZELIUS. — 1 Th. Kalium gibt mit 30 Quecksilber ein nach dem Abkühlen ziemlich hartes, sprödes Amalgam; auch mit 70 Quecksilber bildet es ein in der Kälte festes, mit mehr als 70 ein flüssiges Amalgam. H. DAVY. Bei 70 bis 96 Th. Quecksilber ist es fest und krystallisch, bei 140 Th. ist es flüssig. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Bei 100 Th. Quecksilber ist es ganz fest; bei 140 Quecksilber ist es sehr hart, bei 180 Quecksilber bröcklig, zum Theil krystallisirt; bei 200 Quecksilber ist es dickflüssig. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 1, 303). Das Amalgam krystallisirt in Würfeln. BERZELIUS u. PONTIN. Das feste Amalgam schmilzt bei geringem Erwärmen. — Es verliert sein Quecksilber schon unter der Glühhitze. H. DAVY. An der Luft, so wie in Wasser, unter langsamer Wasserstoffgasentwicklung, zersetzt es sich in Quecksilber und wässriges Kali; ähnlich verhält es sich in wässrigen Säuren. Mit feuchten Ammoniaksalzen zersetzt es sich in Kalisalz und in Ammoniumamalgam. Es amalgamirt sich leicht mit Eisen und Platin. H. DAVY.

Das Quecksilberoxyd löst sich ein wenig in wässrigem kohlensaurem Kali. BERZELIUS, WITTSTIN (*Repert.* 81, 156).

**B. Schwefel-Quecksilberkalium; gewässert.** — Bereitet man Zinnober auf nassem Wege nach KIRCHHOFF's Verfahren (III, 486), so hält die vom Zinnober getrennte Flüssigkeit wegen des grossen Ueberschusses von Kali viel Quecksilber gelöst, und liefert, in einer Retorte abgedampft, beim Erkalten zuerst Krystalle von unterschwefligsaurem Kali, worauf sie bei weiterer Concentration zu einer gallertartigen, aus sehr feinen seidenglänzenden weissen Nadeln bestehenden Masse erstarrt. Diese Nadeln werden zwischen Papier ausgepresst. — Sie färben sich an der Luft bald grau, dann schwarz, unter Entwicklung eines Geruchs nach Hydrothion, dem ein fremder Geruch beigemischt ist. — Sie zerfallen unter Wasser zu einem schwarzen Pulver, von welchem sich bei weiterer Verdünnung noch mehr aus der Flüssigkeit abscheidet; hält jedoch das Wasser viel Salmiak gelöst, so scheidet sich sogleich alles schwarze Pulver ab. Dieses verhält sich wie schwarzes Einfachschwefelquecksilber, hält jedoch Spuren von Quecksilberkugeln beigemengt; die wässrige Flüssigkeit ist frei von Quecksilber und hält Schwefelkalium nebst unterschwefligsaurem Kali. — Durch Behandlung von Zinnober mit wässrigem unterschwefligsaurem Kali und Schwefelkalium lässt sich dieses Salz nicht darstellen. BRUNNER (*Pogg.* 15, 596).

	Krystallisirt.		BRUNNER.
K	89,2	18,13	18,26
S	16	7,40	7,08
Hg	100	46,25	54,28
S	16	7,40	
5 HO	45	20,82	
KS, HgS + 5Aq		216,2	100,00

**C. Unterschwefligsaures Quecksilberoxyd-Kali.** — Man schüttelt die Auflösung von 5 Th. unterschwefligsaurem Kali in 24 kochendem Wasser mit 2 feingepulvertem Quecksilberoxyd unter öfterem Erwärmen, bis sich fast alles Oxyd gelöst hat, und filtrirt heiss. KIRCHHOFF. Das Quecksilberoxyd löst sich unter Wärmeentwicklung im unterschwefligsauren Kali; bei Anwendung von Oxydul bleibt Metall ungelöst. Kochen ist zu vermeiden, weil sich hierbei schwarzes Schwefelquecksilber abscheidet. RAMMELSBERG. Beim Erkalten schiefsen feine weisse Säulen an, die man von der, freies Kali haltenden, Mutterlauge trennt, mit kaltem Wasser wäscht und nochmals aus der Auflösung in heissem Wasser krystallisiren lässt. Sie röthen dann nicht mehr Curcuma und schmecken bitter, hinterher metallisch. KIRCHHOFF. Die Krystalle haben die Gestalt von Fig. 55. HERSHEL.

	Krystallisirt.		RAM- MELSBERG.	KIRCHHOFF.
KO	47,2	18,79	24,75	23,81
HgO	108	42,99	38,18	42,83
2S2O3	96	38,22	41,27	
KO, S2O3 + HgO, S2O3		251,2	100,00	99,20

Das Salz wird beim Trocknen etwas grau. KIRCHHOFF. Es schwärzt sich im Lichte. RAMMELSBERG. — Es verwittert



nicht an der Luft. **KIRCHHOFF.** Es gibt bei der Destillation für sich schweflige Säure, Schwefel, Schwefelquecksilber und metallisches Quecksilber, und lässt schwefelsaures Kali, **RAMMELSBERG**, welches 44 Proc. beträgt, **KIRCHHOFF.** Bei der Destillation mit Wasser liefert es ein Destillat, welches schweflige Säure enthält, während in der Retorte 46 Proc. Zinnober bleiben, nebst etwas überschüssigem Schwefel und schwefelsaurem Kali. **KIRCHHOFF.** Seine wässrige Lösung setzt beim Kochen schwarzes Schwefelquecksilber ab, bei ruhigem Stehen Zinnober. **RAMMELSBERG.** — Schwefel-, Salz- und Salpetersäure machen die Lösung erst nach 5 Minuten milchig (durch Abscheidung von Schwefel, **RAMMELSBERG**) und fallen, unter Entwicklung schwefliger Säure, Zinnober; schweflige Säure, Essigsäure, Kali und Natron wirken nicht ein; Baryt- und Kalk-Wasser geben erst nach einiger Zeit einen graugelben Niederschlag, der mit stärkeren Säuren schweflige Säure entwickelt; salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen schwarzgrauen Niederschlag; Wismuth, Blei, Eisen und Kupfer zersetzen das Salz. **KIRCHHOFF.** — Bleisalze geben einen weissen, Silbersalze einen erst gelben, dann braunen Niederschlag, welcher Quecksilber hält. **RAMMELSBERG** (*Pogg.* 56, 315). Keine Fällung bewirken die Salze von Baryt, Zinkoxyd, Kadmiumoxyd und Eisenoxydul. — Das Salz löst sich in 10 Th. Wasser von 15°, in ½ kochendem; Weingeist fällt es aus der wässrigen Lösung. **KIRCHHOFF** (*Scher. Ann.* 2, 30).

**D. Iod-Quecksilberkalium.** — a. *Einfachsaures?* — **KJ, HgJ.** — Ist in der Flüssigkeit anzunehmen, welche beim Auflösen des Salzes b in Wasser erhalten wird, sofern sich hierbei 1 At. Iodquecksilber abscheidet. Dieselbe gibt beim Abdampfen keine Krystalle, sondern eine gelbliche Masse, bei deren Auflösung in Wasser sich anfangs Iodkalium abscheidet, welches sich aber beim Schütteln wieder löst. **P. BOULLAY** (*Ann. Chim. Phys.* 34, 345). — Diese Flüssigkeit ist als eine Lösung von Salz b in wässrigem Iodkalium zu betrachten, denn bei ihrem Abdampfen erhält man Nadeln von Salz b und Würfel von Iodkalium. **SOUVILLE** (*J. Pharm.* 26, 475), **LABOURÉ** (*N. J. Pharm.* 4, 330).

b. *Zweifachsaures.* — **KJ, 2HgJ.** — 1. Man sättigt verdünntes wässriges Iodkalium in der Hitze mit Einfachiodquecksilber, lässt erkalten, bis das dritte Atom Iodquecksilber herauskrystallisirt ist, gießt ab, und erhält bei weiterem Erkalten Säulen von b. **BOULLAY.** Auch wässriges Iodkalium, in der Kälte mit Einfachiodquecksilber gesättigt, liefert beim Verdunsten an der freien Luft, wenn sie sehr trocken ist, oder unter einer Glocke über Vitriolöl die Krystalle. v. **BONSDORFF.** — 2. Auch kann man kochende Kalilauge mit Iodquecksilber sättigen, wobei sich Quecksilberoxyd abscheidet; beim Erkalten schießt zuerst Iodquecksilber an, dann Salz b.  $4\text{HgJ} + \text{KO} = (\text{KJ}, 3\text{HgJ}) + \text{HgO}$ . Auch durch Kochen von Iodquecksilber mit weingeistigem Kali oder mit kohlensaurem Kali und Weingeist erhält man eine Flüssigkeit, die

beim Erkalten gelbe Nadeln von Salz b absetzt. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 14, 186). — 3. Man kocht Quecksilberoxyd oder Quecksilberoxydul mit wässrigem Iodkalium. Das Oxyd verschwindet völlig, und die Flüssigkeit hält freies Kali und auf 1 At. Iodkalium bloß 2 At. Iodquecksilber, setzt daher beim Erkalten kein Iodquecksilber ab, sondern bloß Salz b; beim Oxydul scheidet sich zugleich Metall ab, welches, wenn überschüssiges Oxydul angewandt wurde, mit Halbiiodquecksilber gemengt ist. BERTHEMOT.  $2\text{HgO} + 3\text{KJ} = \text{KJ} + 2\text{HgJ} + 2\text{KO}$ . — 4. Man dampft die Lösung des Aetzsublimats in wässrigem Iodkalium zum Krystallisiren ab, und zieht das Salz b durch Weingeist aus, welches das Chlorkalium zurücklässt. v. BONDORFF (*Pogg.* 17, 265).  $2\text{HgCl} + 3\text{KJ} = \text{KJ} + 2\text{HgJ} + 2\text{KCl}$ .

Lange gelbe Säulen, der Ammonium-Verbindung und dem Schwefel ähnlich; nach dem Trocknen etwas grünlich. Verliert beim Erhitzen ein wenig Wasser, schmilzt dann zu einer rothen Flüssigkeit, und entwickelt endlich Iodquecksilber.

BOULLAY. Die durch schwächeres Erhitzen erhaltene Flüssigkeit ist ölig und gelb, und gesteht beim Erkalten zu einer grüngelben Masse von strahligem Bruche; aber bei stärkerem Erhitzen wird sie braun und gesteht dann beim Erkalten zu einer Masse von körnigem Bruche; bei noch stärkerem wird sie dunkelbraun und entwickelt Iodquecksilber. BRANDES u. BÖHM (*N. Br. Arch.* 23, 175). — Das Salz, mit Kupfer oder Eisen gemengt, lässt beim Erhitzen alles Quecksilber überdestilliren. In Chlorgas wird es zersetzt, und beim Erhitzen endlich zu Chlorkalium. Verdünnte Säuren scheiden aus ihm alles Iodquecksilber ab. Wasser scheidet ungefähr die Hälfte desselben ab, während sich Salz a löst. BOULLAY.

Das Salz hält sich in trockner Luft, wird aber in minder trockner feucht. Lässt man eine Schicht seiner weingeistigen Lösung in einer Glasschale verdunsten, so dass auf ihr ein dünner Ueberzug des Salzes bleibt, so wird dieser bei jedesmaligem Anhauchen roth, und und bei gelindem Erwärmen wieder gelb. BRANDES u. BÖHM. — Concentrirte Essigsäure (welche weder das Iodkalium, noch das Iodquecksilber für sich löst) löst das Salz, und Wasser fällt dann aus der Lösung Iodquecksilber. BERTHEMOT. — Das Salz löst sich ohne Zersetzung in stärkerem Weingeist und Aether. BOULLAY, BERTHEMOT. Die weingeistige Lösung lässt sich mit der ätherischen ohne Fällung mischen. Die Lösung in 70procentigem oder noch schwächerem Weingeist setzt bei freiwilligem Verdunsten schöne Krystalle von Iodquecksilber ab. BRANDES u. BÖHM.

Concentrirte Essigsäure (welche weder das Iodkalium, noch das Iodquecksilber für sich löst) löst das Salz, und Wasser fällt dann aus der Lösung Iodquecksilber. BERTHEMOT. — Das Salz löst sich ohne Zersetzung in stärkerem Weingeist und Aether. BOULLAY, BERTHEMOT. Die weingeistige Lösung lässt sich mit der ätherischen ohne Fällung mischen. Die Lösung in 70procentigem oder noch schwächerem Weingeist setzt bei freiwilligem Verdunsten schöne Krystalle von Iodquecksilber ab. BRANDES u. BÖHM.

Trocken.			BOULLAY.			Krystallisirt.			BOULLAY.		
KJ.	165,2	26,77	28,7	KJ, 2HgJ	617,2	95,81	95,5				
2HgJ	452	73,23	70,3	2HO	27	4,19	4,5				
KJ, 2HgJ	617,2	100,00	100,0	+ 2Aq	644,2	100,00	100,0				

c. *Dreifachsaures?* — 165,2 Th. (1 At.) Iodkalium, in wenig Wasser gelöst, nehmen in der Siedhitze 672 Th. (3 At.) Iodquecksilber auf; die Lösung setzt aber beim Erkalten wieder 1 At. ab. Bei Weingeistzusatz scheidet sich weniger Iodquecksilber ab. BOULLAY. — Nach SOUVILLE löst das kochende wässrige Iodkalium zwar mehr als 2 At. Iodquecksilber, aber auf keine

Weise volle 3 Atome, die Verbindung ist daher keine proportionirte, sondern eine bloße Lösung von Iodquecksilber in der Lösung des Salzes b.

Iodkalium, in kochender salpetersaurer Quecksilberoxydlösung gelöst; liefert beim Erkalten platte, farblose Nadeln, welche eine Verbindung von Iodkalium mit salpetersaurem Quecksilberoxyd sind, leicht durch Wasser zersetzt werden, und beim Erhitzen Iodquecksilber nebst den Zersetzungsproducten der Salpetersäure entwickeln. PARUSS (*Ann. Pharm.* 29, 328).

**E. Brom-Quecksilberkalium.** — a. *Einfachsaures?* — Die wässrige Lösung von Bromkalium und Salz b zu gleichen Theilen liefert beim Verdunsten luftbeständige Säulen, wahrscheinlich =  $\text{KBr}, \text{HgBr}$ . v. BONSDORFF (*Pogg.* 19, 389).

b. *Zweifachsaures.* — Man sättigt eine kalte, mäßig concentrirte Lösung des Bromkaliums mit Einfachbromquecksilber, und lässt zum Krystallisiren verdunsten. LÖWIG, v. BONSDORFF.

Gelbe Oktaeder, LÖWIG; luftbeständige, plattgedrückte rhombische Säulen mit etwas schiefer Endfläche. v. BONSDORFF. LÖWIG's Salz war wasserfrei, BONSDORFF's war gewässert. — Die Krystalle schmelzen, ohne Wasser zu entwickeln, und sublimiren ihr Bromquecksilber. Größere Mengen von Wasser scheiden daraus die Hälfte des Bromquecksilbers ab. LÖWIG. — Eine concentrirte Lösung des Bromkaliums nimmt in der Wärme über 8 At. Bromquecksilber auf, und verwandelt sich in eine steife, undurchsichtige Masse, aus der sich beim Erkalten oder Verdünnen mit Wasser das überschüssige Bromquecksilber abscheidet, so dass bloß 8 At. gelöst bleiben. LÖWIG.

	Trocken.			Krystallisirt.		BONSDORFF
KBr	117,6	24,79	KBr	117,6	28,88	24,10
2HgBr	356,8	75,21	2HgBr	356,8	72,46	72,42
			2HO	18	3,66	3,48
KBr, 2HgBr		474,4	+ 2Aq		492,4	100,00

**F. Chlor-Quecksilberkalium.** — a. *Einfachsaures.* — Die Lösung von 7 Th. Chlorkalium in 21 Th. Wasser nimmt bei mäßigem Erwärmen 8 Th. Aetzsublimat auf, setzt dann bei  $15.5^\circ$  wenige Nadeln ab, und gesteht bei  $10^\circ$  fast völlig zu einer aus Nadeln bestehenden Masse. J. DAVY. — 1. Die wässrige Lösung des Chlorkaliums, mit der des Aetzsublimats im Ueberschuss gemischt, setzt beim Zufügen von Weingeist seidenglanzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln ab. LIEBIG (*Schw.* 40, 252). — 2. Man fügt zu der wässrigen Lösung des Salzes b noch eben so viel Chlorkalium, wie sie enthält, und lässt das Gemisch an der Luft verdunsten. Zuletzt schliessen Würfel von Chlorkalium an. v. BONSDORFF (*Pogg.* 17, 123).

Farblose, große, gerad rhombische Säulen. *Fig. 69.*  $u^1 : u = 110^\circ$ ;  $u : a = 141^\circ 30'$ ;  $p : a = 128^\circ 30'$ . — Dieses, wie die folgenden Salze, verliert das Chlorquecksilber nur bei anhaltendem Glühen in offenen Gefäßen vollständig. Es löst sich leicht in Wasser, schwierig in Weingeist. v. BONSDORFF.

Trocken.			LIHTO.	Krystallisirt.			BONSDORFF.
KCl	74,6	35,52	35,32	KCl	74,6	34,07	33,73
HgCl	135,4	64,48	64,68	HCl	135,4	61,83	61,31
				HO	9	4,11	4,96
KCl, HgCl	210	100,00	100,00	+ Aq	219	100,00	100,00

b. *Zweifachsaures.* — Man digerirt die kalt gesättigte Lösung des Chlorkaliums mit überschüssigem Aetzsublimat bei 30° unter Zutropfen von wenig Wasser und Umrühren, filtrirt noch warm durch einen erwärmten Trichter und lässt erkalten. Zuerst setzt das Filtrat Krystalle von Salz c ab, dann, hiervon abgegossen, und dem freiwilligen Verdunsten überlassen, Krystalle von Salz b. — Plattgedrückte, sternförmig vereinigte, 4seitige Säulen und Nadeln, deren Endflächen einen Winkel von 92 bis 93° mit einer der Seitenflächen machen; leicht in Wasser, schwierig in Weingeist löslich. v. BONSDORFF (*Pogg.* 19, 336). — Durch Auflösen der Krystalle, die aus einer Lösung des Aetzsublimats in kalter concentrirter Salzsäure anschießen, in Wasser, und Sättigung der Säure durch Kali erhält man dieselbe Verbindung in seidenglänzenden Nadeln. BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, 344).

Trocken.				Krystallisirt.			BONSDORFF.
KCl	74,6	21,6	KCl	74,6	20,53	20,97	
2HgCl	270,8	78,4	2HgCl	270,8	74,53	75,24	
			2HO	18	4,95	3,79	
KCl, 2HgCl	345,4	100,0	+ 2Aq	353,4	100,00	100,00	

c. *Vierfachsaures.* — 1. Man schüttelt die gesättigte wässrige Lösung des Chlorkaliums bei 50 bis 60° mit gepulvertem Aetzsublimat. Beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einer aus feinen seidenglänzenden Nadeln bestehenden asbestähnlichen Masse. v. BONSDORFF (*Pogg.* 17, 122). — 2. Kochende Salzsäure, mit Aetzsublimat gesättigt, liefert beim Neutralisiren mit Kali und Erkalten seidenglänzende Krystalle des Salzes c. BOULLAY.

Die Nadeln sind rhombische Säulen mit Winkeln von ungefähr 112 und 68°. Sie lösen sich sehr leicht in warmem Wasser; eine noch bei 18° ganz klare Lösung kann sich bei 15° reichlich mit Nadeln anfüllen; die Lösung ist beim Verdunsten sehr zum Auswittern geneigt. Weingeist löst das Salz schwierig. v. BONSDORFF.

Trocken.				Krystallisirt.			BONSDORFF.
KCl	74,6	12,11	KCl	74,6	11,46	11,34	
4HgCl	341,6	87,89	4HgCl	341,6	88,04	88,10	
			4HO	36	5,50	5,56	
KCl, 4HgCl	616,2	100,00	+ 4Aq	652,2	100,00	100,00	

Die Lösung des Salzes c in Wasser löst in der Siedhitze noch mehr Aetzsublimat, welcher sich aber beim Erkalten oder beim Zusatz von nur wenig Wasser wieder in Nadeln abscheidet, worauf das Salz c anschießt. v. BONSDORFF.

## Quecksilber und Natrium.

**A. Natrium-Amalgam.** — Das Natrium vereinigt sich mit dem Quecksilber bei der gewöhnlichen Temperatur rasch unter Zischen und starker Feuerentwicklung, GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherches* 1, 246). — Wirft man ein Stück Natrium heftig auf Quecksilber, so wird es in Folge der Feuerentwicklung unter Explosion aus dem Bade geschleudert. SEARLLAS (*Ann. Chim. Phys.* 40, 388). — Man reibe die beiden Metalle in einem trocknen Mörser, der mit einem Deckel versehen ist, zusammen, und bringe das Gemisch nach erfolgter Feuerentwicklung unter Steinöl. BÖTTGER. — Das Amalgam hat die Farbe des Quecksilbers. Bei 30 Th. Quecksilber auf 1 Th. Natrium ist es ziemlich hart unter der Feile, welche es als Pulver abreibt, und zeigt krystallisch blättrigen Bruch. LAMPADIUS (*Kastn. Arch.* 16, 102). — Bei 40 Quecksilber ist es fest, H. DAVY, aber weicher, als bei 30, LAMPADIUS. — Bei 60 Th. Quecksilber ist es bei 21° ein steifer Brei. BÖTTGER. — Bei 64 Th. Quecksilber krystallisirt es verwirrt. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Bei 80 Th. Quecksilber ist es bei 21° breiartig. BÖTTGER. — Bei 86 Th. bildet es eine Masse, welche viele kleine körnige Krystalle hält. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Bei 100 Th. ist es dickflüssig, und besteht aus einem festen und einem flüssigen Theile. BÖTTGER. — Bei 128 Th. Quecksilber ist es flüssig. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Das Natriumamalgam zeigt dieselben Zersetzungen, wie das Kaliumamalgam. Es amalgamirt ebenfalls Eisen und Platin. H. DAVY. — Es zersetzt Baryt- und Strontian-Salze und viele schwere Metallsalze bei Gegenwart von wenig Wasser, und verwandelt sich damit in eine Verbindung des Quecksilbers mit dem schweren Metall. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 3, 283).

**B. Unterschwefligsaures Quecksilberoxyd - Natron.** — Das Quecksilberoxyd löst sich schnell in wässrigem unterschwefligsauren Natron unter Freiwerden von Natron. Die Flüssigkeit schmeckt süß und metallisch, und trübt sich in der Ruhe, oder beim Verdunsten, selbst im Vacuum, und setzt viel Zinnober ab. HERSCHEL (*Edinb. Phil. J.* 2, 154). — Weingeist fällt aus dieser Lösung eine dickflüssige Masse, welche bei längerem Stehen schwarzes Schwefelquecksilber absetzt; in fester Gestalt lässt sich das Salz nicht erhalten. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 316).

**C. Iod-Quecksilbernatrium.** — Wässriges Iodnatrium, in der Kälte mit Einfachiodquecksilber gesättigt, gibt beim Verdunsten in einer lufthaltenden Glocke über Vitriolöl große schwefelgelbe rhombische Säulen, mit vielen secundären Flächen, an der Luft rasch zerfließend. v. BONADOUR (*Pogg.* 17, 266). — 199,2 Th. (1 At.) Iodnatrium, in wenig Wasser gelöst, nimmt in der Hitze 695 Th. (wenig über 3 At.) Iodquecksilber auf; die Lösung lässt beim Erkalten einen Theil (wahrscheinlich 1 At.) fallen, und liefert beim Abdampfen

keine Krystalle, sondern eine gelbe Masse, aus welcher sich schon beim Reiben oder Erkalten Iodquecksilber abscheidet. Kratzt man z. B. die innere Wandung der Schale, in welcher die Lösung fast bis zur Trockne gebracht ist, mit einem Glasstabe, so scheidet sich an dieser Stelle Iodquecksilber ab, und von hier aus pflanzt sich die Abscheidung durch die ganze Masse fort. Löst man die abgedampfte Masse in viel Wasser, so scheidet sich ebenfalls Iodquecksilber ab, wohl 1 At., und das Filtrat liefert bei sehr langsamem Abdampfen lange, sehr zerfließliche Nadeln. BOULLAY. — Das Salz bildet sich auch beim Kochen von Iodquecksilber mit wässrigem oder weingelstigem Natron, oder mit kohlensaurem Natron und Weingelst, oder beim Kochen von Quecksilberoxyd oder Quecksilberoxydul mit wässrigem Iodnatrium. Es ist nicht krystallisirbar und sehr zerfließlich. BERTHELOT.

**D. Brom-Quecksilbernatrium.** — Theils Nadeln, theils ziemlich große rhombische Säulen, an feuchter Luft zerfließend. BONDORFF.

**E. Chlor-Quecksilbernatrium.** — Eine Lösung von 7 Th. Kochsalz in 20 Wasser nimmt bei 15,5° 32 Th. Aetzsublimat auf, und bei gelindem Erwärmen noch 3 weiter; hat dann ein spec. Gewicht von 2,14 und ist im Stande, wieder ein wenig Kochsalz aufzunehmen; beim Erkalten bleibt Alles gelöst. Löst man aber in höherer Temperatur noch mehr Sublimat in der gesättigten Kochsalzlösung, so bilden sich beim Erkalten kleine rhomboidale Krystalle. J. DAVY. — Das einfachsaure Salz lässt sich nicht krystallisch erhalten. BONDORFF. — *Zweifachsaures.*

— 1. Man schüttelt gesättigte Kochsalzlösung mit gepulvertem Aetzsublimat bis zur Sättigung, und lässt das Filtrat freiwillig verdunsten. v. BONDORFF. — 2. Die Lösung von gleichen Theilen Kochsalz und Aetzsublimat liefert bei langsamem Verdunsten zuerst Würfel von Kochsalz, dann lange Nadeln des Chlorsalzes. SCHINDLER (*Repert* 36, 240). — Unregelmäßig 6seitige Nadeln, zu Büscheln vereinigt, luftbeständig. v. BONDORFF. — Die Krystalle schmelzen bei 100° in ihrem Krystallwasser, und verlieren dieses neben etwas Chlorquecksilber beim stärkeren Erhitzen unter Kochen. — Sie lösen sich in 0,33 Th. Wasser von 15°; ihre Lösung zeigt mit Alkalien dieselben Fällungen, wie eine Aetzsublimatlösung, und gibt mit Brunnenwasser, wenn dieses viel kohlensauren Kalk hält, einen weißen Niederschlag. SCHINDLER. Schüttelt man die wässrige Lösung mit Aether, so zieht dieser nicht den Aetzsublimat für sich aus, sondern das unzersetzte Chlorsalz, und zwar im Verhältnisse von 1 Th Chlorsalz auf 275 Aether. LASSAIGNE (*Ann. Chim. Phys.* 64, 104).

Trocken.			Krystallhalt.			BONDORFF.	SCHINDLER.
NaCl	58,6	17,79	NaCl	58,6	16,44	16,0	16,10
2HgCl	270,8	82,21	2HgCl	270,8	75,93	75,0	75,86
			3H <sub>2</sub> O	27	7,58	8,8	7,73
NaCl, 2HgCl 329,4			+ 3Aq 356,4			99,8	99,69

**F. Kalium-Natrium-Amalgam.** — Das Gemisch aus gleichviel Kalium und Natrium verbindet sich mit Quecksilber beim Bewegen unter besonders lebhafter Feuerentwick-

lung. *Accum.* — Das Gemisch aus 1 Th. Natrium, 10 Kalium und 200 Quecksilber erstarrt zu einer äußerst festen Masse. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 1, 308).

#### Quecksilber und Lithium.

A. *Lithium-Amalgam.* — Lässt sich erhalten, wenn man das mit dem negativen Drath einer Säule verbundene Quecksilber mit concentrirtem wässrigen Lithon übergießt, in welches der positive Drath taucht. MITSCHERLICH (*Lehrb.* 2, 84).

B. *Chlor-Quecksilberlithium.* — Eine Verbindung krySTALLISIRT in luftbeständigen Nadeln, eine andere ist zerfließlich. BÖNSDORFF.

#### Quecksilber und Baryum.

A. *Baryum-Amalgam.* — 1. Wird auf galvanischem Wege dargestellt. (I, 405; II, 132) H. DAVY. Dasselbe ist sehr wenig flüssig; überzieht sich an der Luft mit einer grauen Haut, zersetzt sich langsam in reinem, schneller in Schwefelsäure haltendem Wasser. BERZELIUS u. PONTIN. — 2. Natriumamalgam, auf 1 Th. Natrium 100 Quecksilber haltend, verwandelt sich unter gesättigter Chlorbaryumlösung unter äußerst schwacher Gasentwicklung in Baryumamalgam. Man nimmt dieses aus der Flüssigkeit heraus, sobald die stärkere Gasentwicklung aufhört, trocknet es zwischen Papier und bringt es unter Steinöl. — Dasselbe hat ungefähr das anderthalbfache Volum des angewandten Natriumamalgams, ist fest, rauh, uneben, und lässt sich zwischen den Fingern zu einem sandig anzufühlenden Brei zerdrücken. An der Luft wird es in einiger Zeit zu Quecksilber und kohlen-saurem Baryt. Unter Wasser entwickelt es Wasserstoffgas und bildet Barytwasser. Unter gesättigter Salmiaklösung bildet es ein ziemlich voluminoses Ammonium-Amalgam. Unter gesättigter Kupfervitriollösung kommt das Amalgam-Kügelchen sogleich ins Rotiren, wobei sich die Lösung in 2 entgegengesetzten Richtungen bewegt, lässt schwefelsauren Baryt in Flocken hervorkeimen, welche durch sich beimengendes Kupferoxydul und Kupferoxydhydrat mannigfache Färbungen erhalten, und herauswachsendem Moose gleichen, bis nach 15 bis 20 Minuten alles Baryum in schwefelsauren Baryt verwandelt ist. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 1, 305).

B. *Schwefel-Quecksilberbaryum.* — Schwarzes Schwefelquecksilber löst sich etwas in wässrigem Schwefelbaryum. RAMMELSBURG (*Pogg.* 48, 176).

C. *Unterschwefligsaurer Quecksilberoxyd - Baryt.* — Wässriger unterschwefligsaurer Baryt löst Quecksilberoxyd zu einer leicht zersetzbaren Flüssigkeit, aus welcher sich keine Krystalle erhalten lassen. RAMMELSBURG (*Pogg.* 56, 818).

**D. Iod-Quecksilberbaryum.** — a. *Einfachsaures?* — Die Lösung des Iodquecksilbers in wässrigem Iodbaryum, durch Erkalten und Verdünnen vom überschüssigen Iodquecksilber befreit, liefert gelbliche, in Wasser lösliche Krystalle.

b. *Zweifachsaures?* — Die in der Hitze mit Iodquecksilber gesättigte wässrige Lösung des Iodbaryums setzt beim Erkalten einen Theil des Iodquecksilbers ab, und liefert, davon getrennt, beim Verdunsten Krystalle, welche wahrscheinlich 2 At. Iodquecksilber auf 1 Iodbaryum halten, und bei deren Austrocknen in der Wärme, so wie bei ihrer Auflösung in viel Wasser, sich Iodquecksilber abscheidet. P. BOULLAY.

**E. Brom-Quecksilberbaryum.** — Stark glänzende Säulen, an feuchter Luft zerfließend. v. BONSORFF.

**F. Chlor-Quecksilberbaryum.** — 20 Th. Wasser, durch 8,7 krystallisirten salzsauren Baryt gesättigt, lösen bei 15,5° 16 Sublimat auf und beim mäßigen Erhitzen noch 4 weiter. Die Auflösung hat ein spec. Gewicht von 1,9, und setzt beim Erkalten wenige kleine, wie es scheint, würfelförmige, Krystalle ab. J. DAVY (*Phil. Transact.* 1822, 304). — Die kalt gesättigte wässrige Lösung des Chlorbaryums, mit gepulvertem Aetzsublimat geschüttelt und filtrirt, setzt beim freiwilligen Verdunsten zuerst Krystalle von Aetzsublimat ab, dann die Krystalle des Chlorsalzes, und zwar zuerst in, wie beim Prehnit, vereinigten Strahlen und Blättern, hierauf in kleinen Tafeln, welche schiefe rhombische Säulen sind, deren Seitenkantenwinkel = 95 und 85°. Die Krystalle verwitern in trockner Luft, sind übrigens luftbeständig. v. BONSORFF (*Pogg.* 17, 130).

Trocken.		Krystallisirt.		v. BONSORFF.	
				Strahlen.	Tafeln.
BaCl	104	27,75	BaCl	104	26,48
2HgCl	270,8	72,25	2HgCl	270,8	68,94
			2H <sub>2</sub> O	18	4,58
BaCl, 2HgCl	374,8	100,00	+ 2Aq	392,8	100,00
				100,00	100,00

#### Quecksilber und Strontium.

**A. Strontium-Amalgam.** — 1. Auf galvanischem Wege darstellbar. (I, 405; II, 166). H. DAVY. — 2. Man verfährt wie bei der Darstellung (2) des Baryumamalgams, entfernt jedoch das Strontiumamalgam, da es sich unter der Lösung des Chlorstrontiums schon in 3 Minuten zersetzt, schnell aus derselben. Es ist etwas dickflüssig; es zerfällt an der Luft schon in 6 bis 10 Stunden völlig zu Quecksilber und kohlen-saurem Strontian; unter Wasser gibt es Wasserstoffgas und Strontianwasser. BÖTTGER.

**B. Unterschwefligsaurer Quecksilberoxyd-Strontian.** — Wie unterschwefligsaurer Quecksilberoxyd-Baryt. RAMMELSBERG.

**C. Iod-Quecksilberstrontium.** — Ganz wie Iod-Quecksilberbaryum. BOULLAY. — Gelbliche Krystalle, durch Kochen



von Iodquecksilber mit Strontianwasser zu erhalten. BERTHEMOT.

**D. Brom-Quecksilberstrontium.** — a. *Einfachsaures.* — Krystalle, nach allen Verhältnissen in Wasser löslich.

b. *Zweifachsaures.* — 1 At. Bromstrontium, in seiner doppelten Wassermenge gelöst, nimmt bei 50° 3 At. Bromquecksilber auf. Die Lösung setzt beim Erkalten 1 At. Bromquecksilber ab, und liefert, hiervon abgegossen und verdunstet, kleine Krystalle, welche 2 At. Bromquecksilber auf 1 Bromstrontium halten. Bei ihrem Auflösen in Wasser bleibt Bromquecksilber, und die Flüssigkeit hält das Salz a. LÖWIG (*Mag. Pharm.* 38, 7).

**E. Chlor-Quecksilberstrontium.** — Luftbeständige, leicht in Wasser lösliche Nadeln. BONSORFF.

#### Quecksilber und Calcium.

**A. Calcium-Amalgam.** — 1. Wird aus Kalkhydrat auf galvanischem Wege dargestellt. (I, 405; II, 179). — Flüssig. — Ueberzieht sich an der Luft mit einer schwarzen, aus Kalk und Quecksilberoxydul [sein vertheiltem Quecksilber?] bestehenden, Haut. Zersetzt sich unter Wasser in Quecksilber, Kalkwasser und Wasserstoffgas. Amalgamirt nicht Eisen. BERZELIUS u. PONTIN. — 2. Man übergießt Kalium- oder Natrium-Amalgam mit concentrirtem salzsauren Kalk. KLAUER (*Ann. Pharm.* 10, 89).

**B. Quecksilberoxyd-Kalk.** — Durch Kochen des Quecksilberoxyds mit Kalk und Wasser, Durchsieben und Abdampfen. — Gelbe, durchsichtige Krystalle. BERTHOLLET (*Ann. Chim.* 1, 61).

**C. Unterschwefligsaurer Quecksilberoxyd-Kalk.** — Wie unterschwefligsaurer Quecksilberoxyd-Baryt. RAMMELSBERG.

**D. Iod-Quecksilbercalcium.** — Wässriges Iodcalcium, in der Hitze mit Iodquecksilber gesättigt, lässt beim Erkalten einen Theil desselben fallen; die übrige Flüssigkeit liefert beim Verdunsten Krystalle, welche wohl 2 At. Iodquecksilber auf 1 At. Iodcalcium halten; aus ihnen scheidet Wasser Iodquecksilber ab, und gibt eine Lösung, welche beim Abdampfen eine gelbe Masse lässt. P. BOULLAY. — Durch Kochen von Iodquecksilber mit Kalk und Weingeist erhält man gelbliche Nadeln. BARTHÉNOT.

**E. Brom-Quecksilbercalcium.** — Mit Bromquecksilber gesättigtes wässriges Bromcalcium liefert beim Verdunsten zuerst a. luftbeständige, stark glänzende Tetraeder und Oktaeder, in wenig Wasser sich zersetzend, aber beim Erwärmen sich völlig lösend, und beim Erkalten wieder krystallisirend, und hierauf bei weiterem Verdunsten — b. Säulen oder Nadeln, selbst in trockner Luft sehr zerfiesslich, ohne Zweifel weniger Bromquecksilber haltend. v. BONSORFF.

**F. Chlor-Quecksilbercalcium. — a. Zweifelsaures.**

Die gesättigte wässrige Lösung des Chlorcalciums, in der Kälte mit Aetzsublimat gesättigt, liefert eine schwere, ölige Flüssigkeit, welche, in der Wärme oder unter der Evaporations-Glocke verdunstet, zuerst Krystalle von Salz b absetzt, dann beim Abkühlen Nadeln von Salz a, welches durch Lösen in Wasser und Verdunsten bei 30° in schönere Krystalle übergeführt wird. Große rhombische Tafeln mit Winkeln der Seitenkanten von 110 und 70° und, oft platt gedrückte, 6seitige Säulen. Sie verwittern unter der lufthaltenden Glocke über Vitriolöl; aber an der freien Luft zerfließen sie rasch. Nach einer ungefähren Analyse sind sie =  $\text{CaCl}_2, 2\text{HgCl} + 6\text{Aq}$ .

**b. Fünffachsäures.** — 1. Das zuerst in Tetraedern und Oktaedern krystallisierende Salz. — 2. Wurde die Chlorcalciumlösung nicht völlig mit Aetzsublimat gesättigt, so erhält man bei langsamem Verdunsten in trockner Winterluft bei gelinder Wärme große Krystalle mit einer Menge Flächen, deren einer Hauptwinkel 125° beträgt, und vielleicht einem Cubooktaeder angehört. — Die Krystalle sind durchsichtig, stark glänzend und ziemlich luftbeständig. In Wasser werden sie weiß, und zersetzt, indem das Wasser vorzugsweise das Chlorcalcium auszieht; aber beim Erwärmen löst sich auch der Aetzsublimat, und die Lösung gibt beim Erkalten zuerst Krystalle von Aetzsublimat, dann von Salz b, während ein zerfließliches Salz gelöst bleibt. v. BONSODORFF.

Trocken.			Krystalisirt.			BONSODORFF.	
						(1)	(2)
$\text{CaCl}_2$	55,4	7,56	$\text{CaCl}_2$	55,4	6,89	6,42	6,65
$5\text{HgCl}$	677	92,44	$5\text{HgCl}$	677	84,16	85,56	85,23
			$8\text{HO}$	72	8,95	8,02	8,12
$\text{CaCl}_2, 5\text{HgCl} 232,4$			$+ 8\text{Aq}$			100,00	100,00

Es gelang GAY-LUSSAC u. TRÉNARD nicht, durch die Volta'sche Säule der polytechnischen Schule zu Paris die Verbindung irgend eines Erdmetalls mit dem Quecksilber darzustellen.

**Quecksilber und Magnium.**

**A. Magnium-Amalgam.** — 1. Das Magnium vereinigt sich mit dem Quecksilber bloß in der Hitze, und bildet noch mit großen Mengen des letztern ein festes Amalgam. BUSSY. — 2. Auf galvanischem Wege (II, 218, 3 u. 4). — 3. Man übergießt Kalium- oder Natrium-Amalgam mit Bittersalzlösung. KLAUER (Ann. Pharm. 10, 89). Das im Amalgam (2) enthaltene Magnium oxydirt sich langsam in reinem, schnell in säurehaltendem Wasser. H. DAVY.

**B. Iod-Quecksilbermagnium.** — Wässriges Iodmagnium, in der Hitze mit Iodquecksilber gesättigt, lässt beim Erkalten einen Theil fallen; die übrige Flüssigkeit liefert grüngelbe Nadeln, wohl  $\text{MgJ}_2, 2\text{HgJ}$ ; diese zerfallen mit Wasser

in Iodquecksilber und eine Lösung, welche wohl  $MgJ$ ,  $HgJ$  hält. BOULLAY.

**C. Brom-Quecksilbermagnium.** — Die Lösung des Bromquecksilbers in wässrigem Brommagnium gibt beim Verdunsten unter der Evaporations-Glocke zuerst luftbeständige dünne breite Blätter [ $MgBr$ ,  $2HgBr?$ ], hierauf sehr zerfließliche Krystalle [ $MgBr$ ,  $HgBr?$ ]. BONSDORFF.

**D. Chlor-Quecksilbermagnium.** — Wässrige salzsaure Bittererde von 1,58 spec. Gew. löst, besonders bei mäßigem Erwärmen, viel Aetzsublimat auf, und bildet eine ölige Lösung von 2,83 spec. Gew., welche beim Erkalten viele Nadeln, und beim Abdampfen grauweiße, zerfließliche Häute gibt. J. DAVY. — Die mit Aetzsublimat gesättigte Lösung der salzsauren Bittererde liefert bei gelindem Verdunsten zuerst blättrige Krystalle des Salzes b, und hierauf, davon abgegossen, unter der Evaporations-Glocke verdunstet, rhombische Säulen des Salzes a.

**a. Einfachsaures.** — Höchst zerfließliche, niedrige, rhombische Säulen, die scharfen Seitenkanten zuweilen abgestumpft.

Trocken.				Krystallisirt.			
				BONSDORFF.			
$MgCl$	47,1	25,93		$MgCl$	47,4	20,02	20,33
$HgCl$	185,4	74,07		$HgCl$	185,4	57,17	57,77
				$6HO$	54	22,81	21,90
$MgCl$ , $HgCl$	12,8	100,00	+ 6Aq	236,8	100,00	100,00	

**b. Dreifachsaures.** — Rhombische Blätter, welche durch den Schlag, wie Gyps, in sehr schiefe Rhomben zerfallen; bei sehr langsamem Verdunsten große Säulen mit vielen Flächen, dem Glaubersalz ähnlich. Das Salz ist luftbeständig, und selbst bei 60 bis 70° unveränderlich. Es wird unter Wasser im ersten Augenblick milchig, löst sich aber dann als Ganzes, und liefert bei freiwilligem Verdunsten wieder die vorigen Krystalle. v. BONSDORFF (Pogg. 17, 133).

Trocken.				Krystallisirt.			
				BONSDORFF.			
$MgCl$	47,4	10,45		$MgCl$	47,4	9,51	9,65
$3HgCl$	406,2	8,55		$3HgCl$	406,2	81,47	81,08
				$5HO$	45	9,02	9,27
$MgCl$ , $3HgCl$	453,6	100,00	+ 5Aq	498,6	100,00	100,00	

#### Quecksilber und Cerium.

**Chlor-Quecksilbercerium.** — Luftbeständige Würfel. v. BONSDORFF.

#### Quecksilber und Yttrium.

**Chlor-Quecksilberytrium.** — Würfel, welche zerfließlich zu sein scheinen. v. BONSDORFF.

#### Quecksilber und Glycium.

**Chlor-Quecksilberglycium.** — Gerade rhombische Säulen. v. BONSDORFF.

## Quecksilber und Alumium.

*Alumium-Amalgam.* — Kaliumamalgam, in die gebohrte Höhlung eines Alaun-Krystalls gebracht, geräth sogleich in eine drehende Bewegung, welche gegen  $\frac{1}{2}$  Stunde dauert, nimmt ziemlich viel Alumium auf, und wird dickflüssiger. KLAUER.

## Quecksilber und Zirkonium.

*Zirkonium-Amalgam.* — Lässt man in, mit dem positiven Pol verbundene, schwach angefeuchtete Zirkonerde die negative Elektricität der Volta'schen Säule durch Kaliumamalgam übertreten, so erhält dasselbe die Eigenschaft, in Wasser einen weissen Staub abzuschneiden, der sich wie Zirkonerde verhält. H. DAVY.

## Quecksilber und Silicium.

*A. Kieselsaures Quecksilberoxydul.* — Vierfachkieselsaures Natron fällt das salpetersaure Quecksilberoxydul weiss. — Es fällt nicht die Sublimatlösung, gibt aber beim Abdampfen, oder, wenn die Lösungen concentrirt sind, ohne dieses, sehr kleine dunkle Krystalle. WALCKER.

*B. Fluorsilicium-Halbfluorquecksilber.* —  $\text{Hg}^2\text{F}$ ,  $\text{SiF}^2$ . — Man digerirt das frischgefällte, noch feuchte Quecksilberoxydul mit Kieselflusssäure, wobei es blassgelb wird; ein Theil der sauren Verbindung ist in der Flüssigkeit gelöst und schieft beim Abdampfen in kleinen Krystallen an. Das Salz schmeckt schwach metallisch, löst sich ein wenig in reinem Wasser, reichlicher in Säure-haltendem; wird durch Salzsäure gefällt. BERZELIUS.

*C. Fluorsilicium-Einfachfluorquecksilber.* —  $\text{HgF}$ ,  $\text{SiF}^2$ . — Durch Anflösen des Quecksilberoxyds in Kieselflusssäure und Abdampfen. — Kleine, sehr blassgelbe Nadeln. — Diese entwickeln bei der Destillation Fluorsiliciumgas, worauf sich das Einfachfluorquecksilber, auf die (III, 527) angegebene Weise mehr oder weniger zersetzt, verflüchtigt. Sie zersetzen sich mit Wasser in eine saure Lösung und in ein gelbes basisches Salz, welches durch Ammoniak geschwärzt, dann durch Wasser wieder heller gemacht wird. Sie lösen sich vollständig in säurehaltigem Wasser; diese saure Lösung kommt bei freiwilligem Verdunsten bloß bis zur Syrupdicke, und liefert erst beim Abdampfen in der Wärme Krystalle. BERZELIUS (Pogg. 1, 200).

## Quecksilber und Scheel.

*A. Scheelsaures Quecksilberoxydul.* — Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt mit einfachscheelsaurem Natron einen gelben, erst geschmacklosen, dann schwach metallisch

schmeckenden, nicht in Wasser löslichen, Niederschlag, welcher bei starkem Trocknen dunkelgelb wird, und beim Glühen grüngelbe Scheelsäure lässt. ANTHON. — Da dieses Salz in Wasser unlöslich ist, so dient es zur quantitativen Bestimmung der mit Alkalien verbundenen Scheelsäure. Man sättigt das etwa überschüssige Alkali mit Salpetersäure bis zur anfangenden Fällung der Scheelsäure, mischt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, fügt zur Sicherheit noch etwas Ammoniak hinzu, und wäscht und glüht den Niederschlag. BERZELIUS.

			ANTHON.
Hg <sup>2</sup> O	308	63,41	63
WO <sup>3</sup>	130	56,59	37
Hg <sup>2</sup> O, WO <sup>3</sup>	328	100,00	100

**B. Scheelsaures Quecksilberoxyd.** — a. *Zweidrittel.* — Man fällt kochende Aetzsublimatlösung durch eine unzureichende Menge von einfachscheelsaurem Natron. — Weißes schweres Pulver von schwach metallischem Geschmack. Wird durch kochende Natronlauge in rothes Oxyd verwandelt. Löst sich nicht in Wasser. Ueberschüssiges scheelsaures Natron gibt mit Sublimatlösung, statt eines weißen, einen gelben, rothen oder schwarzen Niederschlag, oder alle 3 zusammen, durch Schlämmen von einander scheidbar. Der schwarze Niederschlag, der bei einem großen Ueberschuss von scheelsaurem Natron in der Siedhitze entsteht, scheint Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber zu sein. ANTHON. — b. *Andert-halb.* — Man fällt möglichst neutrale salpetersaure Quecksilberoxydlösung durch einfachscheelsaures Natron. — Weißes, nicht in Wasser lösliches Pulver. Lässt beim Glühen Scheelsäure. ANTHON (Repert. 79, 349).

	a.		ANTHON.	b.		ANTHON.
2Hg <sup>2</sup> O	324	55,45	56,0	2Hg <sup>2</sup> O	216	37,5
2WO <sup>3</sup>	240	43,55	43,7	3WO <sup>3</sup>	360	62,5
2Hg <sup>2</sup> O, 2WO <sup>3</sup>	564	100,00	99,7	2Hg <sup>2</sup> O, 3WO <sup>3</sup>	576	100,0

**C. Dreifachschwefelscheel-Halbschwefelquecksilber.** — Hg<sup>2</sup>S, WS<sup>2</sup>. — Schwarzer Niederschlag. BERZELIUS.

**D. Dreifachschwefelscheel-Einfachschwefelquecksilber.** — HgS, WS<sup>2</sup>. — Bei richtigem Verhältniss von Aetzsublimatlösung und Dreifachschwefelscheelkalium entstehen pomeranzengelbe Flocken, nach dem Trocknen gelbbraun, von dunkelrothem Pulver, unter dem Polirstahl Glanz annehmend. — Beim Glühen erhält man Schwefel, Zinnober und zurückbleibendes Zweifachschwefelscheel. — Ist die Sublimatlösung verwaltet, so erhält man einen schnell weißwerdenden Niederschlag; nach bei vorherrschendem Dreifachschwefelscheelkalium einen schwarzen. — Fällt man die Sublimatlösung durch die Verbindung des Dreifachschwefelscheelkaliums mit scheelsaurem Kali (II, 488), so hat zwar der Niederschlag dieselbe gelbe Farbe, wie der reine, nimmt aber unter dem Pistill keine Polir an, und entwickelt beim Glühen viel schweflige Säure. BERZELIUS.

**E. Scheelsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak.** — Zweifachscheelsaures Ammoniak gibt mit der möglichst neutralen salpetersauren Quecksilberoxydlösung einen weißen schweren Niederschlag. — Derselbe, bei 100° getrocknet, entwickelt bei 200 bis 250° noch Wasser und Ammoniak, und lässt ein

Gemenge von scheelsaurem Quecksilberoxyd und freier Scheelsäure, denn der Rückstand macht das Wasser milchig, was blofs die freie Scheelsäure thut. Das Salz wird durch Säuren und Alkalien zersetzt und löst sich nicht in Wasser.

ANTHON.

Ungefähre Berechnung.			ANTHON.
HgO	108	24,20	28,5
2WO <sub>3</sub>	240	62,66	62,4
NH <sub>3</sub>	17	4,44	8,9
ZHO	18	4,70	
	383	100,00	99,8

### Quecksilber und Molybdän.

A. *Molybdänsäures Quecksilberoxydul.* — Molybdänsäures Kali erzeugt in der salpetersauren Auflösung des Quecksilbers einen weissen (gelben, BERZELIUS), in 500 bis 600 Wasser löslichen, durch Salpetersäure zersetzbaren Niederschlag. HATCHETT. — Sublimatlösung wird durch Molybdänsäure nicht gefällt. SCHERLE.

B. *Dreifachschwefelmolybdän-Halbschwefelquecksilber.* —  $\text{Hg}^2\text{S}$ ,  $\text{MoS}^2$ . — Das salpetersaure Quecksilberoxydul gibt mit dem in Wasser gelösten Dreifachschwefelmolybdänkalium einen schwarzbraunen Niederschlag, welcher beim Glühen in übergehenden Zinnober und zurückbleibendes Doppelschwefelmolybdän zerfällt. BERZELIUS.

C. *Dreifachschwefelmolybdän-Einfachschwefelquecksilber.* —  $\text{HgS}$ ,  $\text{MoS}^2$ . — Durch Fällen der Sublimatlösung. Hellbrauner Niederschlag, welcher durch die überschüssige Kaliumverbindung nicht verändert, durch überschüssige Sublimatlösung bald zerstört und weiss gefärbt wird, während sich die Flüssigkeit bläut, welcher nach dem Trocknen ein dunkelbraunes Pulver liefert und welcher bei der Destillation erst Schwefel, dann Zinnober entwickelt, und Doppelschwefelmolybdän zurücklässt. BERZELIUS (Pogg. 7, 277).

D. *Vierfachschwefelmolybdän-Halbschwefelquecksilber.* —  $\text{Hg}^2\text{S}$ ,  $\text{MoS}^4$ . — Rothbrauner Niederschlag. BERZELIUS.

E. *Vierfachschwefelmolybdän-Einfachschwefelquecksilber.* —  $\text{HgS}$ ,  $\text{MoS}^4$ . — Rother Niederschlag. BERZELIUS.

### Quecksilber und Vanad.

A. *Vanadigsäures Quecksilberoxyd.* — Aus Actasublimatlösung, mit einem Vanadoxydsalz gemischt, schlägt Ammoniak ein Gemenge von vanadigsäurem Quecksilberoxyd und weissem Präcipitat nieder, welches beim Glühen Vanadoxyd mit wenig Quecksilberoxyd lässt; hieraus lässt sich das Vanadoxyd durch kohlensaures Ammoniak ausziehen. Auf diese Weise wird das Vanad am vollständigsten aus seinen Lösungen niedergeschlagen, und quantitativ bestimmt. BERZELIUS (Lehrb.).

B. *Vanadsäures Quecksilberoxydul.* — a. *Einfach.* — Salpetersaure Quecksilberoxydullösung gibt mit einfach-vanadsäurem Ammoniak eine dunkelgelbe Milch, welche nach

einiger Zeit etwas absetzt und zu einer klaren dunkelgelben Flüssigkeit wird. — b. *Zweifach*. — Zweifach-vanadsaures Ammoniak gibt mit der Quecksilberlösung sogleich einen pomeranzengelben Niederschlag. BERZELIUS.

C. *Vanadsaures Quecksilberoxyd*. — a. *Einfach*. — Durch doppelte Affinität entsteht ein citronengelber Niederschlag, doch bleibt die Flüssigkeit gelb, da das Salz ein wenig in Wasser löslich ist. Es schmilzt und krystallisirt beim Erkalten; durch Glühen wird es unvollständig zersetzt, sofern viel Quecksilberoxyd zurückgehalten wird; aber beim Glühen mit kohlen-saurem Natron entweicht alles Quecksilber. — b. *Zweifach*. — Gelb, in Wasser löslich, daraus nicht durch Weingeist fällbar. BERZELIUS.

#### Quecksilber und Chrom.

A. *Chromsaures Quecksilberoxydul*. — Man fällt salpetersaures Quecksilberoxydul durch chromsaures Kali (II, 551). Gegenwart salpetriger Säure hindert die Fällung durch Umwandlung der Chromsäure in Chromoxyd. — Auch zersetzt sich bei überschüssiger Salpetersäure ein Theil der Chromsäure mit Quecksilberoxydul in salpetersaures Chromoxyd und Quecksilberoxyd, und die Flüssigkeit wird amethystfarben, doch fällt dann bei weiterem Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxydul alles Chrom als chromsaures Quecksilberoxydul nieder. VAUQUELIN, MARX (*Schw.* 66, 107).

Lebhaft rothes Pulver zwischen ziegel- und scharlachroth. Schwärzt sich im Lichte. — Es zerfällt in der Glühhitze in Sauerstoffgas, Quecksilberdampf und Chromoxyd. VAUQUELIN, GODON DE ST. MENIN (*A. Gchl.* 5, 598). Es wird durch Ammoniak in ein schwarzes Pulver verwandelt, welches neben dem Quecksilberoxydul ungefähr die Hälfte des Chroms in Gestalt von Chromoxyd hält; es wird durch Salzsäure in Kalomel und Chromsäure zersetzt; es löst sich wenig in Salpetersäure. HAYES. Es löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, mehr in kochendem, zum Theil in Gestalt von Oxydsalz. H. ROSE (*Pogg.* 53, 124). Es löst sich etwas in wässrigem salzsauren und salpetersauren Ammoniak. BRETT.

			GODON.	Gm.
16Hg	1600	80,97	80,0	79,86
80	64	3,21		
90	72	3,61		6,51
3Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	240	12,15	12,6	12,32
4Hg <sup>2</sup> O, 3CrO <sub>3</sub>	1976	100,00		98,69

Bei beiden Analysen wurde das Salz durch Destillation zersetzt; bei der meinigten wurde das Sauerstoffgas gemessen; der Verlust rührte von kleinen Mengen von Wasser und Salpetersäure her.

B. *Chromsaures Quecksilberoxyd*. — Einfachchromsaures Kali gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und Aetzsublimat (nicht mit Bromquecksilber, CAILLOT) einen Nieder-

schlag von der Farbe des Oxydulsalzes, und die Flüssigkeit hält zweifachchromsaures Kali. Er löst sich in einem Ueberschuss des salpetersauren und besonders des salzsauren Quecksilberoxyds mit gelber Farbe. GM.

Quecksilber und Mangan.

**A. Mangan-Amalgam.** — Natriumamalgam, mit einer concentrirten Lösung des Chlormangans übergossen, nimmt unter Wasserstoffgasentwicklung viel Mangan auf, und verwandelt sich in eine dickflüssige Masse von höckriger schwärzlicher Oberfläche. Durch Fliesspapier von der wässrigen Flüssigkeit befreit, und an der Luft erhitzt, läuft es mit den Farben des Stahls an, wird unter Verdampfen von Quecksilber zu einem steifen Teige, und lässt endlich braunes Manganoxydoxydul. Unter Wasser entwickelt das Amalgam Bläschen von Wasserstoffgas, noch mehr unter Säurehaltigem; berührt man es dann mit einem Platindrath, so wird die Gasentwicklung stürmisch. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 12, 350). Unter concentrirtem schwefelsauren Manganoxydul entwickelt das Natriumamalgam Wasserstoffgas unter Abscheidung des Manganoxyduls. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 3, 283).

Uebermangansaurer Kali fällt nicht die Aetzsublimatlösung. FROMHERZ.

**B. Brom-Quecksilbermangan.** — Hellrothe Säulen, auch in ziemlich trockner Luft schnell feucht werdend. v. BONS-DORFF.

**C. Chlor-Quecksilbermangan.** — Wässriges Einfachchlormangan, mit Aetzsublimat gesättigt, lässt beim Verdunsten in der lufthaltenden Glocke über Vitriolöl zuerst Aetzsublimat anschleifen, und gibt dann grofse, durchsichtige, hellrothe, gerade rhombische Säulen *Fig. 65*, ohne t-Fläche. l : l' = 86½ bis 70°; u : u ungefähr = 114°; auch 6-, 8- und 10-seitige Säulen [etwa *Fig. 74?*]. Die Krystalle verwittern unter der Evaporationsglocke, halten sich an ziemlich trockner Luft, und zerfließen schnell in feuchter. v. BONS-DORFF.

Trocken.				Krystallisirt.		BONS-DORFF.	
MnCl	63,4	31,49	MnCl	63,4	27,00	26,15	
HgCl	135,4	68,11	HgCl	135,4	57,67	57,60	
			4HO	36	15,33	16,25	
MnCl, HgCl		198,8	100,00	+ 4Aq	234,8	100,00	100,00

Quecksilber und Arsenik.

**A. Arsen-Amalgam.** — Wenn man gepulvertes Arsen mit Quecksilber über dem Feuer unter Umrühren erhitzt, so erhält man eine graue Verbindung von 5 Th. Quecksilber und 1 Arsen. BERGMAN. — DRANTY (*J. Chim. med.* 12, 650) sublimirt in einer Röhre ein inniges Gemenge von Quecksilberoxyd, arseniger Säure und Kohle. Hierbei erhält man aber nach LASSAIGNE (ebendas.) kein Amalgam, sondern ein Gemenge von Quecksilber, Arsen und arseniger Säure. — Natriumamalgam, mit befeuchteter arseniger Säure in Berührung, erhitzt sich sogleich, und scheidet Arsen als ein schwarzbraunes Häutchen ab, nimmt aber nichts davon auf. BÖTTGER.



**B. Arsenigsäures Quecksilberoxydul.** — Wässrige arsenige Säure und arsenigsäures Kali geben mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weissen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag. — Ist das arsenigsaure Kali durch Zersetzung des arsenigsauren Baryts mit schwefelsaurem Kali erhalten, so gibt es mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen bleibend weissen Niederschlag; aber wässriges Kali, kochend mit arseniger Säure gesättigt, und durch Erkalten von ihrem Ueberschusse befreit, gibt einen weissen Niederschlag, welcher aber bald grau und beim Erwärmen schwarz wird. SIMON (*Pogg.* 40, 449). Sollte letzteres arsenigsäures Kali noch kohlensaures enthalten? — Dasselbe Salz erhält man durch Digestion des Quecksilbers mit wässriger Arsensäure. BERZELIUS.

**C. Arsenigsäures Quecksilberoxyd.** — Arsenige Säure fällt aus salpetersaurem Quecksilberoxyd ein weisses Pulver, welches in arsenigsaurem Kali mit bräunlicher Farbe, so wie in Salpetersäure, löslich ist.

**D. Arsensaures Quecksilberoxydul.** — a. Halb. — 1. Salpetersaures Quecksilberoxydul, in concentrirte Arsensäure getropfelt, gibt einen weissen Niederschlag, der sich anfangs in der überschüssigen Arsensäure wieder löst, aber bei weiterem Zusatz der Quecksilberlösung bleibend wird. Er bleibt beim Waschen weiss, wird aber beim Trocknen roth. — 2. Fügt man Arsensäure oder arsensaures Natrium zur Quecksilberlösung, so wird zuerst eine weisse Verbindung des arsensauren Quecksilberoxyduls mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt, welche aber, besonders schnell in der Wärme, durch Gelb, Orange und Roth in das purpurrothe reine arsensaure Quecksilberoxydul übergeht. — Löst man das nach (1 oder 2) erhaltene Salz in warmer Salpetersäure, und stumpft diese allmählig mit Ammoniak ab, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, der bei fortgesetztem Erwärmen roth wird. SIMON.

Bald braunroth, bald purpurroth, aus feinen Nadeln bestehend. Entwickelt, nach dem Trocknen bei 100°, bei stärkerm Erhitzen etwas Krystallwasser, gibt dann Quecksilber, und lässt gelbes arsensaures Quecksilberoxyd, welches bei stärkerm Erhitzen in Quecksilber, arsenige Säure und Sauerstoffgas zerfällt. — Gibt mit kalter concentrirter Salzsäure sich lösende Arsensäure und Kalomel, welches beim Kochen in Quecksilber und sich lösenden Aetzsublimat zerfällt. Wird beim Kochen mit Salpetersäure in arsensaures Quecksilberoxyd verwandelt, löst sich in kalter unverändert, daraus durch Ammoniak fällbar. Löst sich sehr wenig in wässrigem salpetersauren Ammoniak, aus dem es sich beim Verdunsten schön roth und krystallisch ausscheidet. Löst sich durchaus nicht in Wasser, Essigsäure und Weingeist. SIMON (*Pogg.* 41, 494).

Trocken.		SIMON.		Krystallisirt		SIMON.	
$2\text{Hg}^{2}\text{O}$	416	78,24	80,1	$2\text{Hg}^{2}\text{O}$	416	76,77	77,25
$\text{AsO}^5$	115	21,06	19,9	$\text{AsO}^5$	115	20,95	19,20
				$2\text{HO}$	18	3,28	
$2\text{Hg}^{2}\text{O}, \text{AsO}^5$	531	100,00	100,0	+ $2\text{Aq}$	349	100,00	

**b. Zweifach.** — Man kocht Quecksilberoxydul oder das Salz a mit wässriger Arsensäure zur Trockne ein, zerreibt die weiße Masse nach dem Erkalten mit Wasser, wäscht das Pulver und trocknet es in Wasserbade, wodurch es alles Wasser verliert. — Weiss, nicht krystallisch. — Verwandelt sich beim Glühen unter Entwicklung von Quecksilber in arsensaures Quecksilberoxyd, welches sich dann weiter zersetzt. Wird durch behutsamen Zusatz von Kalilauge in Salz a verwandelt. Verhält sich gegen Salzsäure und kochende Salpetersäure wie Salz a. Löst sich schwieriger als dieses in kalter Salpetersäure, und wird daraus in der Wärme bei allmählichem Zusatz von Ammoniak als Salz a gefällt. Löst sich nicht in Wasser, Essigsäure und Weingeist. SIMON.

			SIMON.
Hg <sup>2</sup> O	208	61,4	62,66
AsO <sup>5</sup>	115	35,6	37,34
Hg <sup>2</sup> O, AsO <sup>5</sup>	323	100,0	100,00

**E. Arsensaures Quecksilberoxyd.** — Arsensäure erzeugt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und arsensaures Natron erzeugt mit Sublimatlösung einen gelben, in Arsensäure und in Salpetersäure löslichen Niederschlag. Auch durch Erhitzen von Quecksilber mit trockner Arsensäure erhält man unter Entwicklung arseniger Säure gelbes arsensaures Quecksilberoxyd. BERGMAN.

**F. Dreifachschwefelarsen-Halbschwefelquecksilber.** —  $2\text{Hg}^2\text{S}$ ,  $\text{AsS}^3$ . — Durch Fällung des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit der gesättigten Lösung des Operments in wässrigem Schwefelnatrium. — Schwarzer Niederschlag. — Entwickelt beim Erhitzen unter heftigem Verknistern Quecksilber, und sublimirt sich dann als G, a. BERZELIUS.

**G. Dreifachschwefelarsen-Einfachschwefelquecksilber.**  
**a. Halbsaures.** —  $2\text{HgS}$ ,  $\text{AsS}^3$ . — Durch Sublimation von F. Dunkelgefärbt, fast schwarz; glänzend, undurchsichtig, von dunkelrothem Pulver. BERZELIUS.

**b. Einfach.** —  $\text{HgS}$ ,  $\text{AsS}^3$ . — Durch Fällung des Aetzsublimats. Die Sublimatlösung darf nicht vorwalten, sonst färbt sie den Niederschlag unter Zersetzung weiss. — Pomeranzengelbe Flocken, nach dem Trocknen dunkelbraun und von dunkelgelbem Pulver. Schmilzt in der Hitze und sublimirt sich dann unzersetzt zu einer durchscheinenden, gelblichen, im Queerbruche grauen, metallglänzenden Masse, die ebenfalls ein gelbes Pulver gibt. BERZELIUS (Pogg. 7, 149).

**H. Fünfschwefelarsen-Halbschwefelquecksilber.** —  $2\text{Hg}^2\text{S}$ ,  $\text{AsS}^3$ . — Durch Fällung eines Quecksilberoxydulsalzes. Der schwarze Niederschlag entbindet beim Erhitzen unter heftigem Verknistern Quecksilber, und sublimirt sich dann als I.

**I. Fünffachschwefelarsen - Einfachschwefelquecksilber.** —  $2\text{HgS}$ ,  $\text{AsS}^3$ . — 1. Man sublimirt H. — 2. Sowohl das halb- als das drittel-saure Fünffachschwefelarsennatrium gibt mit Quecksilberoxydsalzen einen dunkelgelben Niederschlag, der unzersetzt sublimirbar ist. Das Sublimat ist schwarz, glänzend, und gibt ein schmutzigrothes Pulver. **BERZELIUS** (*Pogg.* 7, 29).

**K. Chlor- und Arsen-Quecksilber.** — a.  $\text{Hg}^3\text{As}$ ,  $3\text{HgCl}$  oder  $\text{As}$ ,  $3\text{Hg}^2\text{Cl}$ . — Der Niederschlag, welchen Arsenwasserstoffgas in Aetzsublimatlösung hervorbringt. Er wird mit kaltem Wasser gewaschen und schnell im Vacuum getrocknet. — Braungelb. — Gibt beim Erhitzen in einer Glasröhre, ohne alle Gasentwicklung, Arsen und Kalomel und ein gelbrothweisses Sublimat, welches vielleicht die unzersetzte Verbindung ist. Färbt sich, nach dem Auswaschen unter viel Wasser aufbewahrt, schwarz, und verwandelt sich endlich in Quecksilberkügelchen, während das Wasser Salzsäure und arsenige Säure hält.  $\text{Hg}^6$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Cl}^3 + 3\text{HO} = 6\text{Hg} + \text{AsO}^3 + 3\text{HCl}$ . Man muss daher bei dem Durchleiten des Arsenwasserstoffgases durch den Aetzsublimat einen Theil desselben ungefällt lassen; hierdurch wird der Niederschlag vor der Zersetzung geschützt. — Verwandelt sich unter schwach erwärmter Salpetersäure in Kalomel. **H. ROSE** (*Pogg.* 51, 423).

			<b>H. ROSE.</b>
6Hg	600	76,8	76,80
As	75	9,6	
3Cl	106,2	18,6	13,13
<hr/>			
$\text{Hg}^3\text{As}$ , $3\text{HgCl}$	781,2	100,0	

b.  $\text{Hg}^2\text{As}$ ,  $2\text{HgCl}$  oder  $\text{As}$ ,  $2\text{Hg}^2\text{Cl}$ . — Schon **BERZELIUS** (*Schw.* 21, 339) erhielt beim Erhitzen von Arsen mit Kalomel neben etwas Dreifachchlorarsen ein braunrothes, zum Theil durchsichtiges Sublimat, von gelbem Pulver, Quecksilber, Arsen und Chlor haltend. — Man erhitzt ein inniges Gemenge von 1 Th. Arsen und 3 Kalomel in einem Kolben im Sandbade, bis sich das Meiste sublimirt hat. Auf dem Boden bleibt eine harte rothgelbe Masse mit Quecksilberkügelchen; das Sublimat besteht aus dreierlei Stoffen: Auf einer gelben oder rothgelben, harten, dichten Masse, von veränderlicher Zusammensetzung, sitzen kleine undurchsichtige braune, dendritische Krystalle, der folgenden Verbindung c, und grössere hyacinthrothe Krystalle der hier zu betrachtenden Verbindung b.

Das rothgelbe Pulver dieser Verbindung schwärzt sich sehr langsam im Sonnenlichte. — Beim Erhitzen verflüchtigt sich b zum Theil unzersetzt, zum Theil zerfällt es in Quecksilber, Arsen und Dreifachchlorarsen.  $3(\text{Hg}^4, \text{As}, \text{Cl}_2) = 12\text{Hg} + \text{As} + 2\text{AsCl}^3$ . — Unter Wasser, besonders unter kochendem, wird b völlig zu Quecksilber, Arsen, und sich lösender arseniger und Salz-Säure.  $3(\text{Hg}^4, \text{As}, \text{Cl}_2) + 6\text{HO} = 12\text{Hg} + \text{As} + 2\text{AsO}^3 + 6\text{HCl}$ . — Auch Aetzsublimat liefert beim Erhitzen mit Arsen ein braunrothes Sublimat, daneben aber viel Dreifachchlorarsen. **CAPITAINE**.

CAPITAINE					
4Hg	400	73,29	68 bis 70	71 bis 73	75
As	75	13,74			
2Cl	70,8	12,97	12	14	
Hg <sup>2</sup> As, 2HgCl	545,4	100,00			

Aus den verschiedenen Ergebnissen bei der Analyse verschiedener Proben der Verbindung schließt CAPITAINE, dass ihr abwechselnde Mengen der Verbindung c beigemengt seien.

c. HgAs, HgCl oder As, Hg<sup>2</sup>Cl. — Wird neben b in undurchsichtigen braunen, dendritischen Krystallen sublimirt erhalten. — Das gelbe Pulver dieser Verbindung färbt sich im Sonnenlichte, auch wenn es sich in einem trocknen luftleeren Raume befindet, in einigen Augenblicken grünlich, dann immer dunkler und endlich schwarz. Sie verhält sich beim Erhitzen wie b, indem sie sich nur einem Theil nach in Quecksilber, Arsen und Dreifachchlorarsen zersetzt.  $3(\text{Hg}^2, \text{As}, \text{Cl}) = 6\text{Hg} + 2\text{As} + \text{AsCl}_3$ . Auch zersetzt sie sich unter Wasser, wie b.  $3(\text{Hg}^2, \text{AsCl}) + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{Hg} + 2\text{As} + \text{AsO}_3 + 3\text{HCl}$ . CAPITAINE (*J. Pharm.* 25, 559; auch (*J. pr. Chem.* 18, 422).

CAPITAINE.				
2Hg	200	64,48	61,11 bis	65,18
As	75	24,16	23,50	27,98
Cl	35,4	11,41	11,76	11,89
HgAs, HgCl	310,4	100,00	99,37	100,00

L. Salpeter- und arsen-saures Quecksilberoxydul. — 1. Schichtet man über eine Lösung des halbarsensauren Quecksilberoxyduls in ziemlich starker Salpetersäure ein gleiches Volum Wasser, und hierüber wässriges Ammoniak, so setzt sich bei längerem ruhigen Hinstellen das Doppelsalz in weissen Warzen und Nadeln ab. Bei zu raschem Mischen mengt sich viel graues Pulver, so wie rothes halbarsensaures Quecksilberoxydul bei. 2. Fügt man zu der salpetersauren Lösung des halbarsensauren Quecksilberoxyduls in der Wärme unter Schütteln allmählig so viel Ammoniak, dass eben das halbarsensaure Oxydul niederfallen will, so erhält man beim Erkalten die Verbindung in Warzen, aber nicht in Nadeln. — 3. Beim Fällen des salpetersauren Quecksilberoxyduls durch sehr wenig Arsensäure erhält man die Verbindung als weisses Pulver. Bei zu viel Arsensäure wird der Niederschlag gelb oder orange. — Gelblichweiss, warzenförmig oder nadelförmig. — Entwickelt beim Erhitzen für sich oder mit Vitriolöl salpetrige Säure. Aus seiner Lösung in Salpetersäure fällt Ammoniak, in richtigem Verhältnisse zugefügt, halbarsensaures Quecksilberoxydul. SIMON (*Pogg.* 41, 424).

Ungefähre Berechnung.		SIMON.	
3Hg <sup>2</sup> O	674	78,69	80,24
AsO <sup>5</sup>	115	11,50	12,34
NO <sup>5</sup>	54	6,81	
2Hg <sup>2</sup> O, AsO <sup>5</sup> + Hg <sup>2</sup> O, NO <sup>5</sup>	793	100,00	

## Quecksilber und Antimon.

**A. Antimon-Amalgam.** — Quecksilber wirkt in der Kälte nicht auf das Antimon; es vereinigt sich mit ihm, wenn man 3 Th. erhitztes Quecksilber zu 1 geschmolzenem Antimon gießt, und die Masse einige Minuten durcheinander reibt. Das Amalgam ist weich, und verliert bei längerem Reiben an der Luft oder beim Schütteln mit Wasser sein Antimon in Gestalt eines schwarzen Pulvers. WALLERIUS (Dessen *physische Chemie* 2, 1, 84). Man kann auch 2 Th. Antimon mit wenig Salzsäure in einem Mörser reiben, und unter fortwährendem Reiben allmählig 1 Th. Quecksilber hinzutropfeln. RUDOLFI (ebendas. 85). — Bringt man Natriumamalgam unter eine gesättigte Brechweinsteinlösung, so wird, unter Entwicklung von eigenthümlich riechendem und mit blendend weißer Flamme verbrennendem [Antimon-?] Wasserstoffgas, das Antimon in schwarzgrauen metallglänzenden Schuppen ausgeschieden, ohne sich mit dem Quecksilber zu vereinigen. BÖTTGER.

**B. Antimonsaures Quecksilberoxydul.** — Antimonsaures Kali gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen pomeranzengelben, nicht in Wasser löslichen Niederschlag. — Das salpetersaure Quecksilberoxydul dient daher zur quantitativen Bestimmung der an Alkalien gebundenen Antimonsäure, wie zu der der Scheelsäure (III, 570, oben). BERZELIUS.

**C. Antimonsaures Quecksilberoxyd.** — 1. Beim Erhitzen von 1 Th. Antimon mit 8 Quecksilberoxyd erhält man unter Erglügen der Masse und unter Ueberdestilliren von hergestelltem Quecksilber dieses Salz als ein dunkelolivengrünes Pulver, welches mäßige Glühhitze aushält, sich beim stärkeren Erhitzen in Sauerstoffgas, verdampfendes Quecksilber und zurückbleibende Antimon-, dann antimonige Säure zersetzt, und welches von Alkalien und den meisten Säuren fast gar nicht, von Schwefelsäure nur schwierig angegriffen wird. Die kleine Menge, welche sich in kochender Salzsäure löst, wird durch Ammoniak hellgrün gefällt. — 2. Wässriges antimonsaures Kali gibt mit Quecksilberoxydsalzen einen pomeranzengelben Niederschlag. BERZELIUS.

**D. Fünffachschwefelantimon - Halbschwefelquecksilber.** —  $3\text{Hg}^2\text{S}, \text{SbS}^3$ . — Das Schlippe'sche Salz gibt mit Quecksilberoxydulsalzen bei jedem Verhältnisse einen schwarzen Niederschlag. RAMMELSBURG.

**E. Fünffachschwefelantimon - Einfachschwefelquecksilber.** —  $3\text{HgS}, \text{SbS}^3$ . — Man fügt zu der Lösung des Schlippe'schen Salzes allmählig Aetzsublimatlösung, so dass erstere überschüssig bleibt. — Dunkelpomeranzenfarbener, nach dem Trocknen brauner Niederschlag. RAMMELSBURG (Pogg. 53, 229).

Fällt man die Lösung des Schlippe'schen Salzes durch einen großem Ueberschuss von Sublimatlösung, oder erhitzt man den Niederschlag E mit derselben, so erhält man einen weißen Körper  $= (3\text{HgS}, \text{SbS}^3) + 3\text{HgCl} + 3\text{HgO}$ . — Derselbe entwickelt beim Erhitzen in der Retorte unter dunkler Färbung schweflige Säure, hierauf Quecksilber und Dreifachchlorantimon,

und lässt schwarzes Schwefelquecksilber, welches sich endlich auch sublimirt  $2[(3\text{HgS}, \text{SbS}^5) + 3\text{HgCl} + 3\text{HgO}] = 3\text{SO}^2 + 2\text{SbCl}^3 + 5\text{Hg} + 13\text{HgS}$ . — Kalilauge schwärzt die weiße Verbindung sogleich, durch Umwandlung in reines Schwefelquecksilber, und nimmt Antimonsäure (durch Salpetersäure fällbar) nebst Chlor auf. [Sollte dem Schwefelquecksilber nicht etwas Quecksilberoxyd beigemengt sein? Denn  $(3\text{HgS}, \text{SbS}^5) + 3\text{HgCl} + 3\text{HgO} + 4\text{KO} = 8\text{HgS} + \text{HgO} + \text{KO}, \text{SbO}^5 + 3\text{KCl}$ .] — Einfache Säuren wirken wenig auf die weiße Verbindung, Salpetersalzsäure löst sie leicht. RAMMELSBURG.

		RAMMELSBURG.	
9Hg	900	69,92	70,22
Sb	129	10,02	9,60
8S	128	9,95	9,68
3Cl	106,2	8,25	8,99
3O	24	1,86	1,51
	1287,2	100,00	100,00

## Quecksilber und Tellur.

A. *Tellur-Amalgam.* — Zinnweifs, körnig. KLAPROTH, BERZELIUS.

B. *Tellurigsaurer Quecksilberoxydul.* — Dunkelgelber Niederschlag, sich nach einiger Zeit bräunlich färbend, und an der Luft in tellurigsaurer Quecksilberoxydul verwandelnd. BERZELIUS.

C. *Tellurigsaurer Quecksilberoxyd.* — Bildet, durch doppelte Affinität erzeugt, mit der Flüssigkeit eine weiße Milch, aus der es sich nicht absetzt. BERZELIUS.

D. *Tellursaures Quecksilberoxydul.* — Feingepulvertes krystallisiertes salpetersaures Quecksilberoxydul, mit wässrigem einfachtellursauren Kali übergossen, gibt einen dunkelgelbbraunen Niederschlag. — Fällt man die salpetersaure Quecksilberoxydullösung durch tellursaures Kali, so ist der Niederschlag anfangs zwar auch gelbbraun, wird aber wegen der freien Säure in der Quecksilberlösung bald blassgelb, vielleicht zu zweifachtellursaurem Quecksilberoxydul. BERZELIUS.

E. *Tellursaures Quecksilberoxyd.* — Voluminöse weiße Flocken. BERZELIUS.

F. *Zweifachschwefeltellur-Halbschwefelquecksilber.* —  $3\text{Hg}^2\text{S}, \text{TeS}^2$ . — Der dunkelbraune Niederschlag verwandelt sich beim Erhitzen unter zischender Entwicklung von Quecksilber in die folgende Verbindung.

G. *Zweifachschwefeltellur-Einfachschwefelquecksilber.* —  $3\text{HgS}, \text{TeS}^2$ . — Gelbbraun. Entwickelt bei stärkerem Erhitzen Schwefel und sublimirt sich dann als ein dunkelgraues Gemisch von Schwefel- und Tellur-Quecksilber, von schwarzgrauem Pulver. BERZELIUS.

## Quecksilber und Wismuth.

*Wismuth-Amalgam.* — Das Quecksilber verquickt das Wismuth schon bei gewöhnlicher Temperatur; schneller erhält man die Verbindung, wenn man 2 Th. heisses Quecksil-

ber in 1 geschmolzenes Wismuth gießt. Das anfänglich weiche Amalgam wird allmählig krystallisch körnig. — Natriumamalgam, mit feuchtem einfachsalpetersauren Wismuth oder mit salpetersaurer Wismuthlösung in Berührung, liefert unter Wasserstoffgasentwicklung und Abscheidung von schwarzem pulverigen Wismuth ein dickes Amalgam. BÖTTGER. — Wenig Wismuth nimmt dem Quecksilber wenig von seiner Flüssigkeit, und dient daher zu seiner Verfälschung; gibt aber nach LUCAS (*N. Tr.* 10, 1, 195) schon, wenn es  $\frac{1}{8000}$  beträgt, beim Schütteln an der Luft ein schwarzes Pulver. — Es lässt sich sogar 1 Th. Wismuth, in 1200000 Quecksilber gelöst, durch Zusatz von Kaliumamalgam und Wasser erkennen; hier erhebt sich durch eine galvanische Wirkung das Wismuth als ein schwarzes Pulver und hängt sich an die Wänden des Gefäßes. SEVILLAS (*Ann. Chim. Phys.* 34, 192).

### Quecksilber und Zink.

**A. Zink-Amalgam.** — Die Verbindung erfolgt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, beim Zusammenreiben von Zinkfeile mit Quecksilber; leicht in der Hitze, noch etwas unter dem Siedpunkte des Quecksilbers; und noch leichter beim Mischen der flüssigen Metalle. — Eine Zinkstange, bei gewöhnlicher Temperatur 10 Tage lang zur Hälfte in Quecksilber getaucht, wird nach unten zugespitzt und bedeckt sich vorzüglich am obern Theil des eingetauchten Endes mit 6seitigen Tafeln von Amalgam. DANIELL. — Ist Zink mit Quecksilber und verdünnter Säure in Berührung, so wird es auf galvanischem Wege (I, 307 bis 308) mit Quecksilber überzogen, welches dann ins Innere dringt und sämmtliches Zink in ein Amalgam verwandelt. — So wie das Zink mit Quecksilber überzogen ist, hört die Wasserstoffgasentwicklung und Lösung des Zinks auf, aber sie tritt wieder ein, sobald das Amalgam mit Eisen, Kupfer oder Platin in Berührung gebracht wird, an welche Metalle dann das Quecksilber übertritt. DÖBEREINER (*Schw.* 17, 238). — Natriumamalgam unter concentrirter Zinkvitriollösung bildet ein dickflüssiges Zinkamalgam. BÖTTGER.

Gewöhnlich bereitet man das Amalgam, indem man das Zink nach dem Schmelzen so weit abkühlt, als es, ohne zu erstarren, ertragen kann, und dann das Quecksilber in einem feinen Strom unter beständigem Umrühren hinzugießt. Ohne diese Vorsicht verdampft ein Theil des Quecksilbers, bisweilen unter Herausgeschleudern der Masse.

8 Th. Zink auf 1 Quecksilber: Sehr spröde.

1 Th. Zink auf 4 oder 5 Quecksilber: Das Amalgam für das Reibzeug der Elektrisirmaschine von HIGGINS u. ADAMS. Spröde, pulverisierbar.

1 Th. Zink auf 6 Quecksilber: Zinnwaifs, körnig, spröde, schmilzt beim Siedpunkt des Olivenöls, entwickelt aber erst bei starkerer Hitze Quecksilber. Bei dunklem Glühen decrepitirt es stark, bei stärkerem verbrennt es mit lebhaftem Glanze. Es hält sich in trockner Luft. Kalte verdünnte Salpetersäure zersetzt es leicht, und lässt das Quecksilber so lange unverändert, bis sich zuvor alles Zink gelöst hat. Verdünnte Schwefel- oder Salz-Säure wirken nur langsam. Auch Ammoniak und Salmiak nehmen sehr langsam, unter Wasserzersetzung, Zink daraus auf. Das Zinkamalgam fällt aus den neutralen Salzen des Chroms, Urans, Mangans und

Eisens blofs das Oxyd; aber aus denen des Kobalts, Nickels und Kupfers das Metall, welches sich mit dem Quecksilber vereinigt. DAMOUR (*Ann. Mines. 3 Ser. 15, 41; auch J. pr. Chem. 17, 545*).

Aus einem an Quecksilber reicheren Amalgam schiefsen bei langsamem Erkalten Gseitige Blättchen an, welche 2 Th. Zink auf 5 Quecksilber enthalten. Der flüssig bleibende Theil ist eine Auflösung von Zink im überschüssigen Quecksilber. 1 Th. Zink, in 8000 Quecksilber gelöst, lässt sich durch das schwarze Pulver erkennen, welches beim Schütteln mit Luft entsteht. LUCAS.

Das Zinkamalgam entwickelt mit Kalilauge reines Wasserstoffgas. BIRSCHOF (*Kastn. Arch. 1, 193*). — Bringt man auf Zinkamalgam wässriges Einfachchloreisen und den Krystall eines salpetersauren Salzes, so entsteht auf dem Amalgam sogleich ein schwarzer Flecken von reducirtem Eisen, welches allmählig vom Quecksilber aufgenommen wird. Hierzu ist die Gegenwart eines salpetersauren Salzes nöthig; dasselbe kann nicht durch chloresaur und andre Salze ersetzt werden. RUNGE (*Pogg. 9, 479*).

**B. Selen-Quecksilberzink.** — Ein graues Erz von Culebras hält ungefähr: Zink 24, — Quecksilber 19, — Selen 49, — Schwefel 1,5 Kalk 6 (Verlust 0,5). DEL RIO (*Schw. 54, 226*).

**C. Iod-Quecksilberzink.** — Wässriges Iodzink, mit Einfachiodquecksilber gesättigt, gibt beim Verdunsten unter der Evaporationsglocke zuerst Oktaeder und Würfel von Iodquecksilber, hierauf das Iodsalz, in gelben, sehr zerfliesslichen, theils rhombischen, theils, mit Pyramiden zugespitzten, Gseitigen Säulen. v. BONSDORFF. — 158 Th. (1 At.) Iodzink, in Wasser gelöst, nehmen in der Hitze blofs 431 Th. (nicht ganz 2 At.) Iodquecksilber auf; die Lösung setzt beim Erkalten einen Theil des Iodquecksilbers ab, und bei Wasserzusatz noch mehr. BOULLAY.

**D. Brom-Quecksilberzink.** — Säulen und Tafeln, in trockner Luft beständig, in feuchter zerfliessend. v. BONSDORFF.

**E. Chlor-Quecksilberszink.** — Die Lösung des Aetzsulblimats in wässrigem Chlorzink setzt beim Verdunsten zuerst schöne Krystalle vom Sublimat ab, hierauf langsam sehr zerfliessliche Nadeln und Tafeln. v. BONSDORFF.

#### Quecksilber und Kadmium.

**A. Kadmium-Amalgam.** — Die Verbindung erfolgt leicht, schon in der Kälte. — Silberweifs, krystallisch körnig, in Oktaedern anschliessend, hart und brüchig, specifisch schwerer als Quecksilber, bei 75° schmelzend. Enthält bei völliger Sättigung des Quecksilbers mit Kadmium 78,26 Th. (2 At.) Quecksilber auf 21,74 (1 At.) Kadmium. STROMEYER. — Natriumamalgam verwandelt sich unter concentrirtem schwefelsauren Kadmiumoxyd in Kadmiumamalgam. BÖTTGER.

**B. Iod-Quecksilberkadmium.** — Reibt man Kadmiumfeile mit feuchtem Einfachiodquecksilber zusammen, und wäscht mit Wasser aus, so gibt das Filtrat beim Verdunsten



das Iodsalz in kleinen gelbweissen, sehr löslichen Blättchen.  
 BERTHEMOT (*J. Pharm.* 14, 613).

### Quecksilber und Zinn.

**A. Zinn-Amalgam.** — Beide Metalle vereinigen sich schon in der Kälte bald, noch schneller beim Eingiessen von Quecksilber in geschmolzenes Zinn. Ein Stück Zinn, mit dem untern Ende 4 Wochen lang in Quecksilber getaucht, wird durch und durch von Quecksilber durchdrungen, und zeigt Risse; sein unterstes Ende ist durch Auflösung von Zinn dünner geworden, und es zeigt sich, so weit es eingetaucht ist, mit 6seitigen Tafeln bedeckt, von welchen einige im Quecksilber herumschwimmen. — Lässt man eine quadratische Zinnstange, sie sei quadratisch gegossen, oder aus einer runden Stange quadratisch gehämmert oder quadratisch gefeilt, einige Tage unter Quecksilber, so spaltet sie sich durch Risse, die je von einer Seitenkante zur diagonal entgegengesetzten gehen, in vier 3seitige Säulen, mittelst eines Messers leicht trennbar, und zugleich entsteht an jedem Ende der quadratischen Stange eine 4seitige Pyramide. Hat das Zinnstück eine andre Gestalt, so entstehen Spalten nach andern Richtungen. DANIELL (*J. of Roy. Instit.* 1, 1; auch *Pogg.* 20, 260). — Natriumamalgam unter concentrirtem Einfachchlorzinn gibt ein dickflüssiges Zinnamalgam. BÖTTGER.

Das Zinnamalgam ist zinnweiss und bei nicht zu sehr vorwaltendem Quecksilber spröde, körnig, und krystallisirt nach DAUBENTON in Würfeln.

$\text{Sn}^2\text{Hg}$  und  $\text{SnHg}$  schmelzen erst über  $100^\circ$ . REGNAULT.

$\text{Sn}^2\text{Hg}$  hat bei  $26^\circ$  8,8218 spec. Gew.; —  $\text{Sn}^2\text{Hg}$  : 9,3185; —  $\text{SnHg}$  : 10,3447; —  $\text{SnHg}^2$  : 11,3816. — 1 Maass Zinn mit 1 M. Quecksilber gibt ein Gemisch von 10,4729 spec. Gew. bei  $17^\circ$ ; — 1 M. Zinn mit 2 Quecksilber von 11,4646 und 1 M. Zinn mit 3 Quecksilber von 12,0257. Also findet in der Regel Verdichtung statt; nur bei 1 M. Zinn auf 2 Quecksilber beträgt diese fast 0. KUPFFER (*Ann. Chim. Phys.* 40, 293).

Das durch Schmelzen erhaltene Gemisch von 4 Th. Zinn und 1 Quecksilber, nach dem Erkalten gepulvert, gibt eine Art von *Muschelsilber* oder *Musinsilber*, welches durch den Polirstein Metallglanz erhält. — Auch der *Spiegelbleg* ist Zinnamalgam.

Erhitzt man Vitriolöl mit Zinnamalgam, und unterbricht die Einwirkung zur richtigen Zeit, so ist alles Quecksilber angegriffen, während alles Zinn metallisch bleibt. BRAULT u. POGGIALI (*J. Pharm.* 21, 140). [Wohl ein Druckfehler; gerade das Zinn wird vorzugsweise angegriffen. GM.]

Bei sehr vorwaltendem Quecksilber erhält man eine dem Quecksilber ähnliche Flüssigkeit, als Lösung des Amalgams in überschüssigem Quecksilber zu betrachten. Bei einem geringern Verhältniss des Quecksilbers erhält man ein breiartig körniges Gemeng von festem Amalgam und seiner Lösung in Quecksilber. — Eine Lösung von 1 Th. Zinn in 6000 Quecksilber bedeckt sich beim Schütteln mit Luft noch mit einer schwarzen Haut. LUCAS. — Kaliumamalgam nebst Wasser scheidet aus dem flüssigen Amalgam das Zinn ab, wie aus dem flüssigen Wismuthamalgam (III, 580), doch langsamer und minder deutlich. SERULLAS.

**B. Zinnsaures Quecksilberoxydul.** — Zinnsaures Kali gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelben Nie-

derschlag, der sich bald grün, zuletzt dunkelgrün färbt, =  $\text{Hg}_2\text{O}$ ,  $\text{SnO}_2 + 5\text{Aq}$ . MOBERG.

C. *Zinnsaures Quecksilberoxyd*. — Durch Fällung des salpetersauren Quecksilberoxyds. — Weiss, färbt sich dunkelgrün, ist =  $\text{HgO}$ ,  $\text{SnO}_2 + 6\text{Aq}$ . MOBERG (*J. pr. Chem.* 28, 231).

D. *Chlor-Quecksilberzinn*. — 1. Man schmelzt 3 Th. Zinn mit 1 Quecksilber zusammen, mengt das nach dem Erkalten gepulverte Amalgam mit 24 Th. Kalomel, erhitzt es in einer Glasretorte, deren Volum das Vierfache des Gemenges beträgt (wegen des Aufschäumens) bis auf ungefähr  $250^\circ$ , wo die Einwirkung mit einem bald vorübergehenden Geräusch erfolgt, lässt nach Aufhören desselben die Retorte erkalten, zerschlägt sie, trennt die graue schwammige Masse von dem darunter befindlichen Quecksilber, bringt sie gepulvert in einen Kolben mit plattem Boden, und erhitzt sie, mit einem Stöpsel versehen, in einem Bade von leichtflüssigem Metallgemisch, nicht über den Siedpunkt des Quecksilbers, bis sich keine weisse Nebel mehr entwickeln. Es entweicht Zweifachchlorzinn und es sublimirt sich das Chlorquecksilberzinn, während auf dem Boden Einfachchlorzinn und darunter metallisches Quecksilber bleibt. Der Kolben wird unter Vermeidung aller Erschütterung zerschnitten, um den sublimirten Körper zu erhalten. — 2. Man erhitzt das gepulverte Amalgam von 3 Th. Zinn und 1 Quecksilber mit 3 Th. Aetzsublimat wie oben, bis sich bei ungefähr  $280^\circ$  unter lebhaftem Aufbrausen Dämpfe von Zweifachchlorzinn entwickelt haben, und ein grauweisses Pulver (aus Kalomel und wenig Einfachchlorzinn bestehend) sublimirt hat, und erhitzt das über dem Zinnamalgam befindliche braune Gemisch von Kalomel und Einfachchlorzinn für sich in einer Retorte bis auf  $360^\circ$ , wobei sich unter Verflüchtigung von Zweifachchlorzinn (weil Einfachchlorzinn dem Kalomel Chlor entzieht) die weisse Verbindung, mit Quecksilberkugeln gemengt, sublimirt, während in der Retorte Quecksilber bleibt, nebst Einfachchlorzinn, welches noch wenig Kalomel hält. — Was die älteren Chemiker für reines *Butyrum Stanni* ansahen, hält hiernach ausser Einfachchlorzinn auch Kalomel in veränderlichen Verhältnissen.

Kleine weisse dendritische Krystalle. — Verdampft beim Erhitzen einem Theil nach unzersetzt, während der andre in Quecksilber. Einfachchlorzinn und Zweifachchlorzinn zerfällt. — Wird beim Uebergiessen mit Wasser grau, dann schwarz, weil das Einfachchlorzinn aus dem Kalomel Quecksilber reducirt; doch bleibt selbst nach kurzem Kochen etwas Kalomel unzersetzt und das Filtrat hält neben Zweifachchlorzinn noch etwas Einfachchlorzinn. CAPITAINE (*J. Pharm.* 25, 549; auch *J. pr. Chem.* 18, 422).

			CAPITAINE.
Sn	59	17,88	17,68
2Hg	200	60,65	61,31
2Cl	70,8	21,47	21,09
SnCl, Hg <sub>2</sub> Cl	329,8	100,00	100,08

E. *Wismuth-Zinn-Amalgam*. — 2 Th. Zinn, mit 2 Wismuth und 1 Quecksilber zusammengeschmolzen und nach dem Erstarren gepulvert, geben ebenfalls ein *Musivsilber*.

**F. Zinn-Zink-Amalgam.** — 1 Th. Zink, 1 Zinn und 3 Quecksilber gibt KIENMAYER's und 2 Th. Zink, 1 Zinn und  $3\frac{1}{2}$  bis 6 Quecksilber gibt SINGER's Amalgam für die Reibkassen der Elektrisirmaschine. Man fügt zum geschmolzenen Zink zuerst das Zinn, dann nach hinlänglichem Abkühlen das Quecksilber.

### Quecksilber und Blei.

**A. Blei-Amalgam.** — Durch Zusammenreiben der Bleifeile mit Quecksilber, oder indem man Quecksilber in geschmolzenes Blei schüttet. — Eine Bleistange, 10 Tage in kaltes Quecksilber getaucht, zeigt sich ganz von Quecksilber durchdrungen, doch noch etwas ductil, und ist an der Oberfläche des Quecksilbers mit zarten, federförmigen silberweißen Krystallen umgeben. DANIELL. — Eine heberförmig gebogene Bleistange, mit dem einen Ende in Quecksilber getaucht, lässt am andern, destofern, das Quecksilber abfließen, bis die Schale leer ist. Der erste Tropfen zeigt sich bei nicht gehämmertem Blei in 24 Stunden, bei gehämmertem erst in 10 Tagen. Das Quecksilber geht nicht längs der Stange fort, sondern durch die Fugen derselben. HENRY (*N. Bibl. univ.* 29, 175; auch *Pogg.* 53, 167). — Unter concentrirter Bleizuckerlösung verwandelt sich das Natriumamalgam in Bleiamalgam. BÖTTGER.

Das feste Amalgam ist zinnweiß, krystallisch körnig, pulverisirbar, und bei mäßiger Wärme schmelzbar. Die Krystalle halten 2 Th. Blei auf 3 Quecksilber.

1 Maafs Blei gibt mit 2 M. Quecksilber ein Gemisch von 12,8648 bei 17°; mit 3 M. Quecksilber von 13,0397 und mit 4 M. von 13,1581; also Verdichtung. KUPFFER.

Das feste Amalgam gibt mit mehr Quecksilber ein körnig breiartiges Gemeng von festem und flüssigem, aus welchem sich letzteres zwischen Gensleder auspressen lässt, und mit noch mehr Quecksilber eine Flüssigkeit. Sowohl der Brei als die Flüssigkeit geben beim Schütteln mit Luft (wenn dieselbe feucht ist, v. BONSDORFF), ein schwarzes Pulver. Dieses Pulver ist nach BRAZELIUS ein Gemenge von sehr wenig Bleisuboxyd und viel unverändertem Amalgam. Das schwarze Pulver zeigt sich noch, wenn bloß 1 Gran Blei in 12 bis 16 Pfund Quecksilber gelöst ist. LUCAS. — Die flüssige Verbindung verhält sich gegen Kaliumamalgam mit Wasser gleich der Lösung des Zinns in Quecksilber. SEKULLAS.

**B. Selen-Quecksilberblei.** — Blättrig, mit den Durchgängen des Würfels, oder körnig und dicht. Von 7,8 (7,804 bis 7,8765 H. ROSK) spec. Gewicht. Weich. Bleigrau. — Gibt, in einer unten verschlossenen Glasröhre erhitzt, ein blaugraues metallglänzendes Sublimat. ZINKEN. Hierbei verdunstet das Selenquecksilber unter Kochen, und das Selenblei bleibt zurück. H. ROSK. — Gibt beim Erhitzen in einer an beiden Enden offenen Glasröhre zuerst dasselbe Sublimat, dann oberhalb desselben selenigsaures Quecksilberoxyd, welches sich bei sehr starkem und langem Blasen zu durchsichtigen gelben Tropfen schmelzen lässt. Gibt beim Glühen mit Zinn (oder kohlenisaurem Natron, H. ROSK) sublimirtes Quecksilber. Verknistert stark vor dem Löthrohr und beschlägt bei vorsichtigem Rösten die Kohle gleich dem Selenblei (III, 184), und verhält sich auch wie dieses gegen Flüsse. ZINKEN (*Pogg.* 3, 377). — Proben derselben Stufe zeigen einen sehr verschiedenen Gehalt an Blei und Quecksilber; dem Bitterspath zunächst hält das Erz fast bloß Selenblei; mit der Entfernung von diesem nimmt das Selenquecksilber zu. Die 3 Stücke der folgenden Analysen gehörten derselben Stufe an. H. ROSK (*Pogg.* 3, 397).

	At.			H. Rose.	At.			H. Rose.
Pb	3	312	54,55	55,81	4	416	76,73	27,33
Hg	1	100	17,48	16,94	7	700	41,99	44,69
Se	4	160	27,97	24,97	11	440	28,28	27,98
PbSe, HgSe		572	100,00	97,75 *)		1556	100,00	100,00

\*) Der Verlust besteht vorzüglich aus Selen. H. Rose.

Die Lösung von Iodblei in heisser salpetersaurer Quecksilberoxydlösung setzt beim Erkalten nichts ab, und lässt beim Abdampfen ein weißes Pulver, welches durch Wasser nicht zersetzt, sondern größtentheils gelöst wird. *PREUSS (Ann. Pharm. 20, 328).*

**C. Antimon-Blei-Amalgam.** — *WETTERSTADT's Marinemetall*, zum Beschlagen der Schiffe empfohlen. Eine Probe von 11,304 spec. Gew. hielt 94,4 Proc. Blei, 4,3 Antimon und 1,3 Quecksilber; die andere, von 11,053 spec. Gew. hielt etwas mehr Antimon, und über 0,75 Proc. Quecksilber, welches sich vorzüglich auf der Oberfläche zu befinden schien. *J. L. JORDAN (J. pr. Chem. 10, 439).*

**D. Wismuth-Blei-Amalgam.** — Gepulvertes Bleiamalgam, mit gepulvertem Wismuthamalgam zusammengerieben, vereinigt sich zu einem flüssigen Amalgam, *H. DAVY*, und zwar unter starker Erkältung, *ORIOLI, DÖBEREINER (I, 266, oben).* Z. B. 1 Th. Blei, 1 Wismuth und 3 Quecksilber. *H. DAVY.*

**E. Blei-Zinn-Amalgam.** — Eine Stange von Bleizinn, in kaltes Quecksilber getaucht, wird, so weit sie eingetaucht ist, von Quecksilber durchdrungen und unten zerfressen, dagegen an der Oberfläche des Quecksilbers mit 6seitigen Tafeln bedeckt, von welchen einige auf dem Quecksilber schwimmen. Ein Salzkry stall in einer wässrigen Flüssigkeit löst sich vorzugsweise am obern Theil, weil die Lösung schwerer ist, als die Flüssigkeit; hier verhält es sich umgekehrt, weil das flüssige Bleizinnamalgam leichter ist, als Quecksilber. *DANIELL.*

**F. Wismuth-Blei-Zinn-Amalgam.** — *a. Rose's* leichtflüssiges Metallgemisch, mit  $\frac{1}{16}$  Th. Quecksilber zusammengeschmolzen, schmilzt weit unter 100°; z. B. ein daraus verfertigter Theelöffel im Thee. Zieht man es geschmolzen in eine Glasröhre, und lässt es sogleich wieder heraus, so bleibt in ihr ein spiegelnder Ueberzug. *BRÄZELIUS (Lehrb.).*

**b.** Gemisch zum Injectiren anatomischer Präparate: 20 Th Wismuth, 13 Blei, 7 Zinn und 4 Quecksilber (oder genauer: 497 Th. Wismuth, 310 Blei, 177 Zinn und 100 Quecksilber). — Silberweiß, bei gewöhnlicher Temperatur fest, bei 67,5° weich werdend, bei 77,5° schmelzend, und dann erst bei 80° wieder erstarrend. *GÖBEL (Schw. 48, 486).* — Andere Vorschrift: 1 Th. Wismuth, 1 Blei, 1 Zinn, und eine angemessene Menge Quecksilber.

**c.** Gemisch, um Glaskugeln inwendig mit Spiegelbeleg zu versehen: 3 Th. Wismuth, 1 Blei, 1 Zinn und 10 Quecksilber. Das Gemisch erhärtet nach einiger Zeit.

#### Quecksilber und Eisen.

**A. Eisen-Amalgam.** — Die Verbindung erfolgt nur sehr schwierig und unter besondern Umständen, und es wäre sogar möglich, dass die bis jetzt erhaltenen Arten von Eisenamalgam bloße Gemenge von Quecksilber und sehr fein vertheiltem Eisen sind.

1. Natriumamalgam verwandelt sich unter gesättigter Eisenvitriollösung in wenigen Augenblicken in eine silberglänzende, dickflüssige Masse, von welcher einzelne Kugeln dem Magnet sehr willig folgen, und welche sich an

der Luft bald mit einer gelben Haut von Eisenoxyl bedeckt. Die wässrige Flüssigkeit über dem gebildeten Amalgam hält schwefelsaures Natron nebst Flocken von Eisenoxydhydrat. KLAUER (*Ann., Pharm.* 10, 89). — Bei der Bildung des Amalgams auf diese Weise mit einem Gemisch von 1 Th. Natrium und 100 Quecksilber zeigt sich Entwicklung von Wasserstoffgas; wenn diese nach einigen Minuten aufhört, so ist das Amalgam gebildet. Es folgt in kleinen Kugeln einem starken Magnet. Bei der Destillation lässt es feinpulveriges Eisen; an der Luft überzieht es sich mit einer schwarzgrauen Oxyddecke, wird aber erst in langer Zeit völlig zersetzt; erhitzt man es an der Luft unter Umrühren, so verbrennt das Eisen in kleinen leuchtenden Sternchen. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 1, 304). — 2. Man reibt aus gleichen Theilen bereitetes Zinkamalgam mit wässrigem Einfachchloreisen, und knetet das entstandene Gemenge aus Quecksilber und Eisen in der Hitze, bis vollständige Vereinigung erfolgt. AIKEN (*Gib.* 14, 242). — 3. Man macht ein feines Gemenge aus 1 Th. Eisenfeile und 2 Alaun, mengt hierunter genau 2 bis 3 Quecksilber, reibt es mit  $\frac{1}{2}$  Wasser 1 Stunde lang bei gelinder Wärme, und entfernt dann den Alaun durch Auswaschen mit einer grösseren Menge Wasser. — Dieses Amalgam schwillt nach einiger Zeit zum doppelten Volum auf [durch Wasserstoff?], und bekommt beim Aufdrücken des Fingers unter Platzen der Bläschen Risse und kleine Löcher. Aus Silberglasserz und Rothgiltigerz geht das Silber beim Reiben mit dem Amalgam aus Quecksilber. VOGEL (*Crell. chem. Ann.* 1789, 2, 309).

**B. Iod-Quecksilbereisen.** — Man verdunstet die gesättigte Lösung des Iodquecksilbers in wässrigem Einfachiod-eisen wegen der leichten Oxydation im Vacuum über Vitriolöl. — Gelbbraune Säulen, sich an der Luft mit einem rothbraunen Pulver bedeckend. v. BONSDORFF. Die Lösung des Iodquecksilbers in heissem wässrigem Iodeisen setzt beim Erkalten einen Theil des Iodquecksilbers ab; die übrige Flüssigkeit, bis zur Salzrinde abgedampft, gibt braungelbe, sehr zerfließliche Nadeln, durch mehr Wasser zersetzbar, in concentrirter Essigsäure und in Weingeist löslich. BERTHEMOT.

**C. Brom-Quecksilbereisen.** — Trübe gelbliche Säulen, an gewöhnlicher Luft bald zerfließend. v. BONSDORFF.

**D. Chlor-Quecksilbereisen.** — Wässriges Einfachchlореisen nimmt willig Aetzsublimat auf, und lässt zuerst einen Theil desselben anschieseln, worauf die Lösung unter der Evaporations-Glocke honiggelbe rhombische Säulen liefert, mit denen des Mangansalzes isomorph, also =  $\text{FeCl}$ ,  $\text{HgCl}$  + 4Aq. Sie zerfließen an der Luft unter Abscheidung eines gelbbraunen Pulvers. v. BONSDORFF.

#### Quecksilber und Kobalt.

**A. Kobalt-Amalgam.** — 1. Natriumamalgam unter der

gesättigten Lösung von Chlorkobalt entwickelt Wasserstoffgas und scheidet Kobaltoxydul aus, wodurch die Flüssigkeit zu einem violetten Brei wird, nimmt aber auch Kobalt auf. Das Amalgam ist dickflüssiger als Quecksilber, und folgt dem Magnet erst, wenn man durch Erhitzen einen Theil des Quecksilbers daraus verflüchtigt hat. BÖTTGER. — 2. Ein Amalgam, aus 1 Th. Zink und 6 Quecksilber bestehend, entwickelt unter, mit Ammoniak übersättigtem wässrigen Chlorkobalt viel Wasserstoffgas, und verwandelt sich unter Auflösung des Zinks in Kobaltamalgam. Man erneuert die Flüssigkeit über dem Zinkamalgam, so oft sie sich entfärbt. Das noch im Amalgam enthaltene Zink lässt sich durch kochende verdünnte Schwefelsäure ausziehen, welche nicht auf das Kobalt des Amalgams wirkt. Dasselbe ist matt silberweiss und vom Magnet anziehbar, selbst wenn es noch nicht von allem Zink befreit worden war. Es lässt beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen das Kobalt als graue magnetische Masse. An der Luft bedeckt es sich mit schwarzem Pulver von oxydirtem Kobalt. — Wässriges Chlorkobalt oder schwefelsaures Kobaltoxydul liefern dasselbe Amalgam, nur langsamer; aus salpetersaurem Kobaltoxydul scheidet das Zinkamalgam bloß Oxydul ab. DAMOUR (*J. pr. Chem.* 17, 346).

**B. Chlor-Quecksilberkobalt.** — Durch Auflösen des Aetzsublimats in wässrigem Chlorkobalt und Verdunsten erhält man, schnell zerfließliche, kermesinrothe Säulen, mit denen des Mangans und Eisens isomorph. v. BONSDORFF.

#### Quecksilber und Nickel.

**A. Nickel-Amalgam.** — Natriumamalgam unter mit Chlornickel gesättigtem Wasser liefert unter Wärmeentwicklung Wasserstoffgas, fällt Nickeloxydulhydrat, und verwandelt sich in Nickelamalgam. Dieses ist nicht viel dickflüssiger, als Quecksilber, nicht magnetisch, und entwickelt unter Wasser und verdünnter Säure kein Gas. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 12, 351). — 2. Verfäbrt man, wie bei der Darstellung (2) des Kobaltamalgams, so zeigen sich dieselben Erscheinungen. Wenn das Amalgam nach einigen Tagen mit erneuerten Mengen des Chlornickel-Ammoniaks kein Gas mehr entwickelt, so kocht man es nach dem Pulvern einige Zeit mit verdünnter Schwefelsäure aus, bis sich das meiste Zink unter Wasserstoffgasentwicklung gelöst hat. Bei zu langem Kochen löst sich auch das Nickel, ein übelriechendes Wasserstoffgas entwickelnd. — Das Amalgam ist fest, lässt sich vom Magnet ziehen; lässt bei der Destillation aschgraues schwammiges Nickel; bedeckt sich an der Luft so lange mit einem schwarzen Pulver von oxydirtem Nickel, bis es in laufendes Quecksilber übergegangen ist; theilt kalter verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure sehr langsam, heifser langsam das Nickel mit; löst sich völlig in Salpetersäure; lässt sich

mit gröfseren Mengen von Quecksilber vereinigen. Auch hier lässt sich statt des Chlornickelammoniaks wässriges Chlornickel oder schwefelsaures Nickeloxydul anwenden, nur dass sie das Amalgam langsamer bilden; aber aus salpetersaurem Nickeloxydul fällt das Zinkamalgam blofs Nickeloxydulhydrat. DAMOUR.

**B. Chlor-Quecksilbernickel.** — Bei freiwilligem Verdunsten erhält man zuerst kleine apfelgrüne, regelmässige Oktaeder, wahrscheinlich von der Zusammensetzung des Chlor-Quecksilbercalciums, und hierauf beim Verdunsten der Mutterlange unter der Evaporationsglocke zerfliefsliche schiefe rhombische Säulen. v. BONSDORFF.

#### Quecksilber und Kupfer.

**A. Kupfer-Amalgam.** — 1. Ein in eine salpetersaure Quecksilberlösung getauchtes Kupferblech wird allmählig vom Quecksilber durchdrungen und endlich spröde. — 2. Man reibt Quecksilber mit Kochsalz und Grünspan zusammen. LEWIS. — 3. Man reibt 2 Th. Quecksilber,  $2\frac{1}{2}$  Grünspan und 1 Kochsalz mit etwas Essig in der Wärme zusammen, unter Ersetzung des verdampfenden Essigs, und wäscht dann das Amalgam ab. BOYLE. — 4. Man versetzt 1 Th. Kupferstaub, wie er durch Reduction des Kupferoxyds mittelst Wasserstoffgases, oder durch Fällen aus Kupfervitriol mittelst Zinks oder Eisens erhalten wird, mit einigen Tropfen salpetersaurem Quecksilberoxydul, wodurch er angequickt wird, und reibt ihn dann mit 3 Th. Quecksilber zu einem hellrothen Amalgam zusammen. BERZELIUS. — 5. Quecksilber, mit dem — Polardrath der Säule in Berührung und mit Kupfervitriollösung überschichtet, in welche der + Drath leitet, sättigt sich völlig mit Kupfer. GROVE (*Phil. Mag.* J. 15, 83). — 6. Natriumamalgam wird unter Kupfervitriollösung zu Kupferamalgam, KLAUER. Das auf diese Art mit einem Gemisch von concentrirter Kupfervitriol- und Salmiak-Lösung erhaltene Ammonium- und Kupfer-Amalgam ist ziemlich voluminos, röthlich oder goldgelb, und hält sich nicht lange. BÖTTGER. — 7. Zinkamalgam bildet unter mit Ammoniak übersättigter Kupferlösung ein Kupferamalgam in weissen Verzweigungen. DAMOUR.

**B. Unterschweifigs saures Quecksilberoxydul - Kupferoxydul?** — Das anfangs klare Gemisch von unterschweifigsaurem Quecksilberoxydalkali und schwefelsaurem Kupferoxyd trübt sich bald und gibt einen braunrothen Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen wird. Ein Theil der überschüssigen Säure scheint unter Schwefelsäure-Bildung das Oxyd des Kupfers und Quecksilbers zu Oxydul zu reduciren. — Der Niederschlag, bei abgehaltener Luft erhitzt, liefert schweflige Säure, Quecksilber, Schwefelquecksilber und Schwefelkupfer. Er schwärzt sich beim Kochen mit Wasser, welches Schwefelsäure ansieht und Schwefelkupfer bildet. Salpetersäure löst aus ihm unter Salpetergasentwicklung Kupfer auf, und lässt ein hellgelbes

Pulver, Verbindung von Schwefelquecksilber mit salpetersaurem und schwefelsaurem Quecksilberoxyd. Ammoniak und Kali schwärzen den Niederschlag erst beim Erhitzen und färben sich blau, das Kali jedoch nur schwach. RAMMELSBERG (*Pogg.* 56, 319).

	RAMMELSBERG.		
5Cu <sup>2</sup> O	360	96,39	96,14
3Hg <sup>2</sup> O	624	45,61	45,60
8S <sup>2</sup> O <sup>2</sup>	384	28,07	27,51
KO			1,09
5(Cu <sup>2</sup> O, S <sup>2</sup> O <sup>2</sup> ) + 3(Hg <sup>2</sup> O, S <sup>2</sup> O <sup>2</sup> )	1368	100,00	100,27

C. Chlor-Quecksilberkupfer. — Aus der Lösung des Aetzsublimats in wässrigem Chlorkupfer schieft zuerst Sublimat an, hierauf das Chlorsalz in luftbeständigen, strahlig vereinigten Nadeln. v. BONSDORFF.

D. Chlor-Quecksilberkupferkalium. — Eine verdünnte Lösung des einfach- oder zweifach-sauren Chlor-Quecksilberkaliums (III, 560–561), mit Chlorkupfer versetzt, liefert bei freiwilligem Verdunsten Krystalle des hier zu betrachtenden Doppelsalzes. Hierauf schieft entweder Chlor-Quecksilberkalium an, oder Chlorkupfer, jenachdem dieses oder jenes Salz im Gemisch vorherrschte. Ein Ueberschuss eines dieser Salze ist nöthig, wenn das Doppelsalz schön krystallisiren soll. v. BONSDORFF.

Gerad-rhombische Säulen. Fig. 75, auch, statt der y-Flächen, p-Fläche.  $u' : u = 109^\circ 23'$ ;  $y : y$  nach hinten  $= 70^\circ 5'$ . NORDENSKIÖLD. Stark glasglänzend; zwischen smaragd- und grasgrün; von hellgrünlichem Pulver. — Schmilzt in der Wärme, wird gelbbraun, entwickelt Wasser, dann Aetzsublimat. Hält sich in trockner Luft, färbt sich in feuchter durch Zersetzung gelblich; zerfließt in ganz feuchter unter Bildung feiner Nadeln, wohl von Chlor-Quecksilberkalium. Unter kaltem Wasser, welches sich dabei hellblau färbt, erhalten die Krystalle eine weiße schimmernde Oberfläche, wohl von gebildeten Nadeln des zweifachsauren Chlor-Quecksilberkaliums herrührend. In kochendem Wasser lösen sie sich mit grasgrüner Farbe, und krystallisiren daraus unverändert bei warmem Abdampfen; aber bei raschem Abkühlen der Lösung schieft das meiste Chlor-Quecksilberkalium für sich an und die Flüssigkeit wird blau. Eben so verhält sich das Salz gegen kochenden wässrigen Weingeist; in absolutem löst es sich nicht. v. BONSDORFF. (*Pogg.* 33, 91).

## Krystallsirt.

## v. BONSDORFF.

	a.			
3KCl	233,9	31,28	31,48	31,47
3HgCl	406,2	56,78	56,95	57,56
CuCl	97,4	9,49	9,32	8,00
2H <sub>2</sub> O	18	2,52	2,25	3,07
3(KCl, HgCl) + CuCl + 2Aq	715,4	100,00	100,00	100,10

a war aus einer Flüssigkeit krystallsirt, welche überschüssiges Chlorkupfer hielt; bei b waltete das Chlor-Quecksilberkalium vor. v. BONSDORFF.



Fernere Verbindungen des Quecksilbers.

Mit Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und Osmium.

## SIEBEN UND DREISSIGSTES CAPITEL.

# S I L B E R.

PROUST. *J. Phys.* 62, 211; auch *N. Gehl.* 1, 508.

### *Argentum, Luna, Diana, Argent.*

**Geschichte.** Das Metall ist seit den ältesten Zeiten bekannt; das Hornsilber und das salpetersaure Silberoxyd kannten die Alchemisten.

**Vorkommen.** Ziemlich häufig, und zwar: Gediegen; als Schwefelsilber (Glaserz); als Schwefelantimonsilber (Sprödglasserz, Rothgiltigerz und Miargyrit); als Schwefelsilbereisen (Sternbergit); als Schwefelsilberkupfer (Silberkupferglanz); als Schwefelantimonsilberkupfer (Polybasit); als Schwefelantimonsilberblei (Schilfglanzerz), und in einigen andern Schwefelsalzen (Fahlerz, Grau- und Weiss-Giltigerz); als Selenkupfer (Eukairit); als Iodsilber; als Bromsilber; als Chlorsilber (Hornerz); als Antimonsilber; als Tellursilber; als Tellurgoldsilber (Weifstellur und Schrifttellur); als Silberamalgam; als Goldsilber.

**Darstellung.** 1. Das Silber wird zuerst mit Blei vereinigt, und dieses wird nachher nebst andern Beimischungen entfernt.

**Bleiarbeit.** — a. Reiche Erze werden in Tiegeln mit Blei zusammengeschmolzen. Es bildet sich eine untere, vorzüglich aus Silber und Blei, und eine obere, aus Schwefelblei und andern Schwefelmetallen bestehende Schicht. — b. Man rührt die in einem Schachtelofen geschmolzenen Silbererze bei ihrem Ausfließen aus demselben mit geschmolzenem Blei um. Auch hier tritt das Silber an den einen Theil des Blei's, während ein anderer Theil des Blei's als Schwefelblei sich den übrigen Schwefelmetallen des Silbererzes beimischt.

**Eintränkungsarbeit.** — c. Man schmelzt die Silbererze mit gerösteten Bleierzen, die ebenfalls Silber enthalten können, und mit künstlich erhaltenem Bleioxyd, wie Glätte und Heerd.

**Röstungsarbeit** (III, 100, 2, a). — d. Man schmelzt die Silbererze mit ungeröstetem Bleiglanz und mit Eisen. **Nieder-schlagungsarbeit** (III, 100, 2, b). — e. Sehr arme Silbererze werden mit Schwefelkies geschmolzen, und das so erhaltene silberhaltige Schwefeleisen, *Rohlech*, wird nach dem Rösten mit Bleierzen verschmolzen, deren sich ausscheidendes Blei das Silber aufnimmt. **Roharbeit.** — f. Aus silberhaltigen Kupfererzen stellt man nach (III, 372) silberhaltiges Schwarz-

kupfer dar. Dieses, mit der 3fachen Menge Blei zusammengeschmolzen (*gefrischt*) und in die Frischpfannen abgelassen, erstarrt zu Scheiben, den *Frischstücken*, welche ein Gemenge von 2 Legirungen sind. Bei gelindem Erhitzen, dem *Saigern*, fließt die bleireichere, welche fast alles Silber enthält, ab; die rückständige, zusammengefallene und poros gewordene Scheibe, der *Kühnstock*, welche neben Kupfer wenig Blei und sehr wenig Silber hält, lässt, bei Luftzutritt geglüht, *gedarrt*, neben andern Producten noch etwas Silber- und Kupfer-haltendes Blei abfließen.

Das auf eine von diesen Weisen gewonnene silberhaltige Blei wird auf dem aus Kalk, ausgelaugter Holzasche u. s. w. geschlagenen *Treibheerde* unter einem dasselbe bedeckenden Gewölbe, der *Haube*, mittelst darüberschlagenden Flammfeuers stark erhitzt. Das Blei oxydirt sich nebst andern zufällig beigemischten unedlen Metallen durch die mittelst zweier Blasebälge beständig auf seine Oberfläche geleitete Luft, und bildet ein erst unreineres, strengflüssigeres Oxyd. den *Abstrich*, dann immer reineres, welches als *Glätte* theils abfließt, theils in den Heerd dringt. Dieses *Abtreiben* liefert das *Blacksilber*. — Das, oft mit Gold gemischte, Silber bleibt metallisch zurück und wird von seinem letzten Gehalt an fremden Metallen durch nochmaliges Schmelzen an der Luft befreit. Durch dieses *Feinbrennen* erhält man das *Feinsilber* oder *Capellensilber*. Lässt man das silberhaltende Blei nach dem Schmelzen langsam erstarren, so krystallisirt zuerst fast silberfreies Blei heraus, welches mit dem Schaumlöffel herausgenommen werden kann, und in dem,  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  des Ganzen betragenden Theil, welcher am längsten flüssig bleibt, findet sich fast alles Silber concentrirt. *PATTINSON (Jahresber. 17, 111).*

2. Das Silber wird zuerst an Quecksilber gebunden, dann von diesem geschieden. *Amalgamation, Anquicken*. — a. Erze, welche blofs gediegen Silber enthalten, werden feingepocht mit Quecksilber bewegt. — b. Erze, welche das Silber in Verbindung mit Schwefel enthalten, bedürfen einer vorgängigen Behandlung mit chlorhaltigen Körpern, wodurch das Schwefelsilber in Chlorsilber übergeführt und hierauf durch Eisen oder ein anderes Metall reducirt wird. — a. *Freiberger Verfahren*. — Das feingepulverte Erz wird innig mit Kochsalz gemengt, geröstet, wodurch sich metallisches Silber, Chlorsilber und schwefelsaures Natron erzeugt, dann mit Wasser und Eisen, oder andern unedlen Metallen, welche dem Silber das Chlor entziehen, und endlich zugleich mit Quecksilber, welches das reducirt Silber aufnimmt, in Fässern anhaltend bewegt. Die Trennung des Quecksilbers vom Silber erfolgt durch Auspressen des überschüssigen, wenig Silber enthaltenden Quecksilbers und durch Destillation des festen Amalgams in einem dem Horzowitzer (III, 488, oben) sehr ähnlichen Apparate. Das hier rückbleibende poröse Silber wird durch Abtreiben mit Blei oder auch durch Glühen an

der Luft und Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure von fremden unedlen Metallen befreit. LAMPADIUS. — *β. Amerikanisches Verfahren.* Man lässt auf das feingepulverte feuchte Erz bei gewöhnlicher Temperatur nacheinander Kochsalz, schwefelsaures Kupferoxyd und Quecksilber längere Zeit einwirken. Die innige Mengung mit denselben wird dadurch bewirkt, dass man auf den Haufen von Erzschlamm, die auf einem gepflasterten Boden gebildet werden, Menschen oder Pferde mehrere Stunden herumtreten lässt und sie öfters umschaufelt. Als schwefelsaures Kupferoxyd dient gewöhnlich gerösteter Kupferkies, sogen. *Magistral*; die Mengung desselben mit dem bereits Kochsalz haltenden Erze ist die *Incorporation*. Zuletzt wird das gebildete Silberamalgam durch Schlämmen mit Wasser in Büten von dem erschöpften Erze befreit. LYON (*Schw.* 54, 1). — Das Kochsalz zersetzt sich hierbei mit dem schwefelsauren Kupferoxyd in schwefelsaures Natron und Einfachchlorkupfer. Letzteres verwandelt einen Theil des Schwefelsilbers durch Abtreten von Chlor und unter Freiwerden des Schwefels in Chlorsilber, wofür überschüssiges Kochsalz vorhanden ist, in welchem das sich bildende Halbchlorkupfer gelöst bleibt; dieses zersetzt sich dann mit einem andern Theile des Schwefelsilbers in Halbschwefelkupfer und Chlorsilber. Das erzeugte Chlorsilber löst sich in Kochsalz und wird durch das hierauf zugefügte Quecksilber in Silber und Kalomel zersetzt; daher geht jedesmal Quecksilber verloren, doch würde dieser Verlust vermindert werden, wenn man vor dem Quecksilber Eisen zufügte. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 51, 337).

Sollten sich manche arme Silbererze nicht auf folgende Weise behandeln lassen? Man erhitzt sie feingepulvert, wenn sie schwefelhaltig sind, nach vorherigem Rösten, mit einer zur Umwandlung des Schwefelsilbers in Chlorsilber hinreichenden Menge von Braunstein und Salzsäure, wäscht aus, zieht das Chlorsilber mit Ammoniak aus, scheidet es davon durch Destillation, und reducirt durch Schwefelsäure und Eisen. Gm.

*Reinigung.* 1. Durch wiederholtes Abtreiben mit reinem Blei.

2. Man löst das Silber in Salpetersäure, schlägt durch Kochsalz das Chlorsilber nieder, und scheidet aus diesem nach sorgfältigem Auswaschen mit heissem Wasser das Silber ab. — a. Man füllt einen Tiegel fast ganz mit dem innigen Gemenge von 3 Th. Chlorsilber und 1 Kalophonium, erhitzt zuerst gelinde, wobei das Harz mit einer durch die aus dem Chlor des Hornsilbers und dem Wasserstoff des Harzes erzeugte Salzsäure grüngelbten Flamme verbrennt, gibt dann stärkeres Feuer zum Schmelzen des Silbers, fügt etwas Borax hinzu, und thut einige leichte Schläge an den Tiegel, um die Vereinigung des Silbers zu befördern. Die darüber befindliche Kohle ist ganz frei von Silber, und dieses Verfahren verdient den Vorzug. MOHR (*Ann. Pharm.* 3, 331). — b. Man glüht das Chlorsilber mit einem fixen Alkali. — α. Mit Kalihydrat. Seltner gebräuchlich. — β. Mit 1 bis 2 Th. trockenem kohlensauren Kali. Es entwickelt sich unter Aufschäumen Sauerstoffgas und kohlensaures Gas.  $\text{AgCl} + \text{K}_2\text{O}, \text{CO}_2 = \text{Ag} + \text{KCl} + \text{O} + \text{CO}_2$ . Da das Chlorsilber vor seiner Zersetzung schmilzt, und sich dann durch die Poren des irdenen Tiegels zieht, so sucht man diesem Verluste auf folgende Weisen zuvorzukommen: Man bringt das innige Gemenge von 1 Th. Chlorsilber und 1 Th. kohlensaurem Kali oder  $\frac{1}{2}$  Th. trockenem kohlensauren Natron in

ein Glasgefäß, welches in einem mit Sand gefüllten irdenen Tiegel behutsam bis zum anfangenden Glühen erhitzt wird, wäscht mit Wasser aus, und erhält das Silber als zartes Pulver. Gefährlich wegen des leichten Springens des Glases. — Man erhitzt das innige Gemenge im irdenen Tiegel in der ersten halben Stunde nur bis zum dunkeln Glühen, so dass sich der grösste Theil der Gase entwickelt, ehe die Masse geschmolzen ist und spritzt, und glüht dann erst heftiger. — Man überzieht Boden und Wandungen des irdenen Tiegels dick mit  $\frac{1}{2}$  Th. feuchtem kohlensauren Kali, erhitzt bis zum Glühen, und trägt dann das trockne Gemenge von gleichen Theilen Hornsilber und kohlensaurem Kali nach und nach ein. Gm. — Man bringt zuerst 1 bis 2 Th. kohlensaures Kali im Tiegel bis zum Schmelzen, und trägt dann das scharf getrocknete Chlorsilber in kleinen Antheilen nach und nach ein. Ein Verlust von 2 — 3 Proc. durch Herausspritzen u. s. w. ist kaum zu vermeiden. Giese (Scher. Ann. 8, 141). Es ist gut, dem kohlensauren Kali etwas kohlensaures Natron zuzufügen, und dadurch seinen Schmelzpunkt zu erniedrigen. Monr. — Jedenfalls wird zuletzt heftig geblüht, um die Vereinigung des ausgeschiedenen Silbers zu bewirken. — Das so reducirte Silber hält bisweilen etwas Chlorsilber beigemischt, beim Auflösen in Salpetersäure zurückbleibend. Proust. — 7. Mit Kalk. — 100 Th. Hornsilber, 20 getrockneter Kalk, 4,2 Kohle. GAY-LUSSAC (Ann. Chim. Phys. 14, 319). Hierbei findet viel Verlust statt. Trommsdorff (N. Tr. 5, 2, 487). 1 Th. Hornsilber mit  $\frac{1}{2}$  bis 2 Th. Kalk schmilzt nicht gehörig und gibt unvollkommene Abscheidung des Silbers. Meissner (Bert. Jahrb. 1818, 178). — c. Man kocht das Hornsilber mit concentrirter Kalilauge, und glüht das gebildete Silberoxyd nach dem Waschen und Trocknen bis zum Zusammenschmelzen des Silbers. Das durch Kochsalz gefällte Chlorsilber wird zu diesem Zwecke mit heissem Wasser unter öfterem Umrühren mit einem Glasstabe durch Decanthiren gut gewaschen, dann noch feucht in einem blanken Kessel von Platin, Silber oder Eisen mit überschüssiger Kalilauge von wenigstens 1,25 spec. Gew. unter fleissigem Umrühren so lange gekocht, bis eine Probe des abgeschiedenen Silberoxyds sich nach dem Waschen völlig in Salpetersäure löslich zeigt. Hierauf wäscht man das Oxyd durch Decanthiren zuerst 3mal mit heissem Wasser, dann mit kaltem, weil sich das grösstentheils gewaschene Oxyd gerne auf die Oberfläche des heissen Wassers begibt. Das Oxyd wird, wenn es rein ist, für sich zu Metall eingeschmolzen; wenn es noch Chlorsilber hält, unter Zusatz von wenig kohlensaurem Kali; wegen der kleinen Menge des noch vorhandenen Chlorsilbers ist das Eindringen in den Tiegel und Verlust dadurch oder durch Spritzen nicht zu befürchten. W. Gregory (Phil. Mag. J. 29, 284). — d. Man setzt das Chlorsilber mit Eisen oder Zink und Wasser, dem, zur Beschleunigung der Zersetzung, etwas Salz- oder Schwefel-Säure zugefügt sein kann, in Berührung, wäscht das reducirte Silber schnell, zuerst mit säurehaltigem, dann mit heissem Wasser, und schmelzt es mit Borax und Salpeter. — Das durch Zink gefällte Silber erscheint als ein zartes graues Pulver. — Giese zersetzt 1 Th. Hornsilber durch 1 Th. Zink mit 2 Vitriolöl und 6 Wasser; hierbei löst sich alles Zink. Auch dient hierzu Eisendrath. Oder man erwärmt das Hornsilber in einem eisernen Kessel mit Eisenfeile und Wasser und etwas Salzsäure. Lussac. — Die Zersetzung durch Zink erfolgt nicht leicht vollständig; auch bleibt etwas, nicht durch Salzsäure entferbares Zink beim Silber, so wie sich auch die Unreinigkeiten des Zinks oder Eisens beigemengen. Gregory. — Man kann auch das Hornsilber durch Zusammenreiben mit der doppelten Menge Quecksilber und etwas Wasser zersetzen, das gebildete Amalgam nach dem Waschen glühen, und das rückständige Silber mit  $\frac{1}{10}$  Th. Borax einschmelzen. — e. Man stellt

einen unten mit einer Blase verschlossenen, oben offenen Cylinder, welcher in Wasser vertheiltes Hornsilber enthält, auf eine unter Wasser befindliche Zinkplatte, von welcher ein Silber- oder Platin-Drath in das Wasser des Cylinders geleitet wird. FISCHER (*Schw.* 20, 48). Diese Zersetzung erfordert gegen 8 Tage, und eignet sich nur für kleine Mengen. GIESZ.

3. Man löst das unreine Silber in Salpetersäure, fällt die verdünnte Lösung durch Kupfer, und digerirt das gefällte Silber nach dem Auswaschen so lange mit Ammoniak, als sich dieses noch blau färbt, oder lässt es einige Zeit mit wässrigem salpetersauren Silberoxyd in Berührung, um das beigemischte Kupfer wieder zu lösen, worauf man wäscht und glüht. — Beim Fällen der salpetersauren Silberlösung durch Eisenvitriol mischt sich dem Silberniederschlag schwefelsaures Eisenoxyd (schwefelsaures Eisenoxyd-Silberoxyd, GIESZ) bei, welches beim Auflösen des Silbers in Salpetersäure als gelbes Pulver zurückbleibt.

**Eigenschaften.** Krystallisirt natürlich in Gestalten des regelmäßigen Systems. Fig. 1, 2, 3, 4, 9 u. 11 (nebst den Oktaedern). Auch Zwillingkrystalle von Würfeln und Leucitoedern; häufig baumförmig. Härter als Gold, weicher als Kupfer; elastisch; von hellem Klang; sehr streck- und dehnbar; lässt sich in Platten von 0,00001 Zoll Dicke strecken; ein Gran Silber liefert einen 400 Fufs langen Drath. Hakiger Bruch. Spec. Gewicht des geschmolzenen 10,4283 KARSTEN, 10,474 BRISSON, 10,481 FAHRENHEIT; des geschmiedeten 10,510 BRISSON, 10,50 MUSSCHENBROEK. — Das weißeste Metall.

In fein vertheilter Gestalt, z. B. durch Zersetzung des Chlorsilbers mittelst Zinks auf nassem Wege erhalten, erscheint das Silber als ein mattes dunkelgraues Pulver. Das Chlorsilber darf nicht in der Wärme gefällt, nicht mit Wasser von mehr als 60° gewaschen, und nicht in der Wärme getrocknet werden, und eben so nicht das durchs Zink abgeschiedene Silber. So wie höhere Temperatur angewendet wird, erscheint das Silber vereinigter, weißer und metallischer. BERZELIUS. — In sehr dünnen Schichten auf Glas gefällt (durch Aldehydammoniak), oder als sehr feines Pulver aus einer Flüssigkeit gefällt, lässt das Silber das Licht mit violetter Farbe hindurch.

**Schweisfbar.** Das aus Chlorsilber durch Zink reducirte pulverige Silber lässt sich nach dem von WOLLASTON beim Platin eingeführten Verfahren ebenfalls schweißen. FOURNET (*Ann. Chim. Phys* 75, 485). — Schmilzt bei 999° C. PRINSEP, bei 1000° POUILLET, bei 1034° GUYTON-MORVEAU, bei 1223° DANIELL, und zeigt im Flusse einen stärkeren Glanz. Nach PRINSEP (*Chim. molecu.* 240) schwimmen Silberstücke auf geschmolzenem Silber; hiernach dehnt sich dieses gleich dem Wasser beim Erstarren aus.

Im geschmolzenen Zustande absorbirt das Silber das Sauerstoffgas auf ähnliche lose Weise, wie das Wasser verschiedene Gasarten aufnimmt. Dieses erfolgt beim Schmelzen an der Luft oder unter etwas Salpeter. Das verschluckte Sauerstoffgas entweicht beim Erstarren des Silbers wieder, und lässt sich unter Wasser auffangen. Erstarrt, wegen

raschen Abkühlens, die Oberfläche des Silbers, bevor sich das Sauerstoffgas aus dem Innern entwickelt hat, so sprengt dieses die gebildete Rinde und treibt einen Theil des geschmolzenen Silbers in Kugeln und Auswüchsen hervor. *Spritzen* oder *Sprätzen* des Silbers. Auf das schmelzende Silber geworfenes Kohlenpulver entzieht ihm das absorbirte Sauerstoffgas, und benimmt ihm damit die Eigenschaft, bei raschem Abkühlen zu sprätzen. SAMUEL LUCAS (*Ann. Chim. Phys.* 12, 402; auch *Schw.* 53, 187; auch *N. Tr.* 4, 2, 81). — 8 Gramm an der Luft geschmolzenes Silber entwickeln beim Erstarren 0,0078 Liter Sauerstoffgas; schon 5 Proc. Kupfer nehmen dem Silber das Vermögen, Sauerstoffgas zu absorbiren. CHEVILLER (*Ann. Chim. Phys.* 13, 299; auch *Schw.* 53, 140). — Wirft man auf schmelzendes Silber  $\frac{1}{2}$  Stunde lang kleine Mengen von Salpeter, und bringt den Tiegel unter eine mit Wasser gefüllte Glocke, so entwickelt 1 Maass Silber 22 M. Sauerstoffgas, und es erhält eine rauhe, runzliche Oberfläche. [Könnte hier nicht ein Theil des Sauerstoffgases vom gebildeten Kallumhyperoxyd herrühren?] — Leitet man über, in einem Porcellanrohr schmelzendes Silber  $\frac{1}{2}$  Stunde lang Sauerstoffgas, verschließt dann und lässt erkalten, so entsteht anfangs in der Röhre eine Leere (durch das Aufsteigen der Sperrflüssigkeit bemerkbar), bis sich beim Erstarren des Silbers viel Sauerstoffgas entwickelt. — Tröpfelt man an der Luft geschmolzenes Silber in Wasser, so entwickelt jeder Tropfen große Blasen von Sauerstoffgas. Wenig Kupfer vermindert die Absorption des Sauerstoffgases und einige Proc. heben sie völlig auf; eben so wirken Blei und Gold. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 45, 221). — Das Silber zersetzt darübergeliteten Wasserdampf erst in der Weissglühhitze, indem es ein wenig Wasserstoffgas entwickelt, und erhält durch den aufgenommenen Sauerstoff das Vermögen zu sprätzen. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 867).

Das Silber siedet nur in einer durch Brennspiegel oder Sauerstoffgas hervorgebrachten Hitze und erhebt sich in weissen Nebeln. — Schon bei aufangender Weissglühhitze verdunstet das Silber allmählig im offenen Tiegel, jede Stunde ungefähr 1 Proc. verlierend; aber nicht, wenn es ganz mit Kohlenstaub bedeckt ist. LAMRADIUS (*J. pr. Chem.* 16, 204).

### Verbindungen des Silbers.

#### Silber und Sauerstoff.

##### A. Silberoxydul. $\text{Ag}_2\text{O}^\dagger$

1. Die Lösung des Silberoxyds in wässrigem Ammoniak setzt an der Luft ein Oxydul ab, bei auffallendem Lichte grau und stark glänzend, bei durchfallendem in dünnen Lagen lebhaft gelb, auf 108 Silber 5,4 Sauerstoff haltend, sich in der Hitze unter Schmelzung und Entwicklung von Sauerstoffgas in metallisches Silber verwandelnd. FARADAY (*Quart. J. of Sc.* 4, 268; auch *Ann. Chim. Phys.* 9, 107).

2. Klee-, honigstein- oder citronen-saures Silberoxyd werden in einem Strom von Wasserstoffgas bei  $100^\circ$  oder etwas darüber zu gelb- oder braun-gefärbten Silberoxydulsalzen reducirt. Die dunkelweinrothe Lösung des citronensauren Silberoxyduls in Wasser gibt mit Kali einen schwarzen Niederschlag, der nach dem Trocknen beim Druck dunkeln Metallglanz annimmt. Er zerfällt beim Erhitzen in Sauerstoffgas und Metall; bei der Behandlung mit Sauerstoffsäuren in sich lösendes Oxyd und zurückbleibendes Metall; mit Salzsäure gibt er ein braunes Pulver, vielleicht Halbsilber, s. dieses. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 30, 1; auch *Pogg.* 46, 629).

## B. Silberoxyd. AgO.

**Bildung.** 1. Das Silber oxydirt sich bei einer nicht bis zum Sieden desselben gehenden Temperatur weder in trockner, noch in feuchter Luft; durch Sauerstoffgas auf der Kohle, oder im MARCET'schen oder Knallgas-Gebläse an der Luft bis zum Kochen erhitzt, verbrennt es mit grünlichem Lichte, an das darüber gehaltene Glas ein braunes Pulver absetzend. Eben so verbrennt mit grünlichem Lichte Blattsilber, welches die Kette der Volta'schen Säule schließt, und ein Drath, durch den man den Funken einer starken elektrischen Batterie schlagen lässt. — 2. Das Silber zersetzt das Vitriolöl in der Siedhitze, die Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur; durch Schmelzen mit Salpeter oder mit Kali, an der Luft, wird es weniger oxydirt, als Platin. — 3. Es löst sich in kochendem schwefelsauren Eisenoxyd, indem sich schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Silberoxyd bildet, und scheidet sich beim Erkalten unter Wiedergebzeugung des schwefelsauren Eisenoxyds wieder metallisch ab.  $\text{Fe}^2\text{O}_3, 3\text{SO}^3 + \text{Ag} = 2(\text{FeO}, \text{SO}^3) + \text{AgO}, \text{SO}^3$ . (Schema 94.) — Verfäbrt man bei nicht abgeschlossener Luft, so bleibt bei jedesmaligem Erkalten ein Theil des Silbers gelöst, besonders wenn die Flüssigkeit viel freie Schwefelsäure hält; denn ein Theil des in der Hitze erzeugten schwefelsauren Eisenoxyduls verwandelt sich, besonders schnell bei Säureüberschuss, in schwefelsaures Eisenoxyd, und kann dann beim Erkalten nichts mehr zur Fällung des Silbers beitragen. Ohnehin löst schwefelsaures Eisenoxyd schon in der Kälte etwas Silber, durch Kochsalz oder Eisenvitriol fällbar; besonders schnell und reichlich bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure, indem das Eisenoxyd, welches an das Silber Sauerstoff abgegeben hat, ihn dann um so schneller aus der Luft wieder aufnimmt. WRTZLAR (Schw. 59, 94). — Das sich beim Erkalten niederschlagende Silber hält basisch-schwefelsaures Eisenoxyd beigemengt; die darüber stehende Flüssigkeit hält Eisenoxyd, Eisenoxydul und Silberoxyd gelöst, und wird daher durch Ammoniak schwarz, durch Anderthalb-Cyanaleisenkalium blau, durch Kochsalz weiß gefällt. A. VOGEL (J. pr. Chem. 30, 362).

**Darstellung.** 1. Man fällt wässriges salpetersaures Silberoxyd durch salzsäurefreies Kali oder Barytwasser, wäscht den Niederschlag und trocknet ihn bei gelinder Wärme. — 2. Man kocht frischgefälltes noch feuchtes Chlorsilber mit überschüssiger Kalilauge von 1,25 bis 1,3 spec. Gewicht, wäscht und trocknet. GREGORY. Das Chlorsilber darf nicht im Mörser gerieben werden, weil es sonst zusammenbackt, und schwieriger zersetzbar wird. Man kocht, bis eine Probe nach dem Auswaschen sich völlig in Salpetersäure löslich zeigt; ist dieses nach 10 Minuten langem Kochen noch nicht der Fall, so gießt man die Lauge ab, zerreibt das Oxyd im Mörser, was jetzt zulässig ist, und kocht es wieder 5 Minuten lang im Kessel mit der alten oder mit frischer Kalilauge. Bisweilen ist es noch einmal nöthig, die Lauge zu decanthiren, das Oxyd zu zerreiben und nochmals zu kochen. Hierauf wäscht man durch Decantation 5mal mit kochendem Wasser, dann wiederholt mit kaltem, zuletzt etwa auf dem Filter. GREGORY.

**Eigenschaften.** Nach (1) braunes Pulver, nach dem Trocknen zwischen 60 bis 80° fast schwarz, BERZELIUS, von 7,143 HERAPATH, 7,250 P. BOULLAY, 8,2558 KARSTEN spec. Gewicht,

und von widrig metallischem Geschmack, PROUST, BUCHOLZ. Nach (2) sehr zartes rein- oder bläulich-schwarzes Pulver. GREGORY.

BERZELIUS.						THOMSON.
			früher	später	neuestens	
Ag	108	98,108	98,075	98,108	98,112	98,8
O	8	6,897	6,925	6,897	6,888	6,8
AgO	116	100,000	100,000	100,000	100,000	100,0
GAY-LUSSAC VAL.						
	H. DAVY.	U. THÉNARD.	ROSE.	PROUST.	BUCHOLZ.	KIRWAN.
Ag	98,1	92,937	91,38	91,33	90,9	90,25
O	6,9	7,063	8,62	8,67	9,1	9,75
AgO	100,0	100,000	100,00	100,00	100,0	100,00

Zersetzt sich durch Licht oder Glöhhitze in Sauerstoffgas und Silber. Wird durch Wasserstoffgas schon bei 100° zu Metall reducirt. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 30, 4). — Tritt an wässrige phosphorige Säure den Sauerstoff ab. Wird im frisch-gefällten Zustande durch wässrige schweflige Säure selbst in der Wärme nur unvollständig in Metall und sich lösendes schwefelsaures Silberoxyd zersetzt. A. VOGEL. Wird unter Wasser durch Zink, Kadmium, Zinn und Kupfer, nicht durch Eisen und Quecksilber reducirt. FISCHER (*Pogg.* 10, 605). Liefert unter wässriger unterchloriger Säure Chlorsilber, Sauerstoffgas und wenig Chlorgas. BALARD.

*Verbindungen.* a. Mit Wasser. *Wässriges Silberoxyd.* Das Oxyd löst sich ein wenig in Wasser und ertheilt ihm metallischen Geschmack, BUCHOLZ (*Beitr.* 2, 5), und alkalische Reaction, FISCHER (*Kastn. Arch.* 9, 356). Die Lösung färbt sich im Lichte röthlich, trübt sich mit weniger Kohlensäure und klärt sich wieder mit mehr. WETZLAR (*Schw.* 53, 109).

b. Mit Säuren zu *Silberoxydsalzen*. Die Affinität des Silberoxyds zu den Säuren ist grösser, als die des Kupfer- und Zink-Oxyds. Man bereitet die Silbersalze durch Auflösen des Metalls in oxydirenden Säuren, wie Schwefel- oder Salpeter-Säure, des Oxyds in anderen, und durch doppelte Affinität. Die Silbersalze sind meist farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist. Die löslichen röthen, wenn die Säure gesättigt ist, nicht Lackmus, schmecken sehr metallisch und wirken scharf giftig. Sie verlieren beim Glühen ihre Säure, wenn diese flüchtig ist, und lassen Silber; mit kohlensaurem Natron vor dem Löthrohr geben sie sämmtlich ein Silberkorn. Gegen Borax und Phosphorsalz zeigen sie das Verhalten des Silberoxyds. — Folgende Stoffe fallen aus den Silberlösungen metallisches Silber: Phosphor. Die verdünnte salpetersaure Lösung wird schneller reducirt, als die concentrirte. Flüssiger Schwefelphosphor fällt ein olivengrünes, nicht metallisches Pulver. BORCK. Dagegen bildet Phosphoroxyd Phosphorsilber und phosphorsaures Silberoxyd. LAVERRIERE. — Unterphosphorige Säure. DULONG. Schon in der Kälte, ohne Freiwerden von Wasserstoffgas. WURTZ. — Phosphorige Säure. Mit Silberlösung auf Papier gemachte Schriftzüge werden in einer Phosphor



und Luft haltenden Flasche metallisch. GROTTHUSS. — Phosphorwasserstoffgas.  $3(\text{AgO}, \text{NO}_5) + \text{PH}_3 = 3\text{Ag} + \text{PO}_5 + 3\text{HO} + 8\text{NO}_5$ . — Der anfangs braune voluminöse Niederschlag, welchen dieses Gas in der Lösung des salpeter- oder schwefel-sauren Silberoxyds erzeugt, und welcher ebenfalls metallisches Silber ist, nimmt allmählig metallisches Ansehen an; die Flüssigkeit hält Phosphorsäure. H. ROSK (*Pogg.* 14, 184; 24, 318). — Schweflige Säure. Sie gibt mit Silberlösungen einen weissen Niederschlag, der beim Kochen grau wird; die übrige Flüssigkeit, noch schweflige Säure haltend, trübt sich wiederholt bei längerem Stehen, und behält doch noch Silber gelöst; das gefällte Silber ist meistens mit Schwefelsilber gemengt. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 29, 279). — Schwefligsaures Ammoniak fällt weisses schwefligsaures Silberoxyd, welches langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen zu einer silberglänzenden Haut von Metall wird. H. ROSK (*Pogg.* 33, 340). — Die schweflige Säure fällt weisse Flocken, welche sich bald gelblich, dann braun färben, und nun Schwefelsilber enthalten; ähnlich verhält sich schwefligsaures Kali, welches neben den sich bräunenden weissen Flocken schwarze metallglänzende Blättchen von Schwefelsilber erzeugt. PLINCHL (*Zeitschr. Phys. u. Wiss.* 3, 106). — Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Mangan, Kupfer, Quecksilber, Wismuth, Tellur, Antimon, Arsen. — Blei und Zinn fällen die salpetersaure Lösung am schnellsten; hierauf folgen die übrigen Metalle in dieser Ordnung: Kadmium, Zink, Kupfer, Wismuth, Antimon, Arsen, Quecksilber. FISCHER (*Pogg.* 6, 43). — In schwach angesauerter Silberlösung bedeckt sich Zink vom Anfange bis zum Ende der Fällung mit zinkhaltigem schwarzen moosförmigen Silber, welches nur gegen die Peripherie hin blasser ist, und, wenn es durch Gasblasen losgerissen wird, unter Verlust des Zinks weiss wird, sich aber, wieder mit dem Zink in Berührung gebracht, von Neuem verdunkelt. Bei Anwendung einer neutralen Silberlösung ist nur das zuerst anschliessende Silber schwarz, später wird es immer reiner. WETZLAR (*Schw.* 50, 98). — Nach FISCHER geben umgekehrt neutrale Lösungen gern von Anfang an Legirungen, dagegen saure erst gegen das Ende der Fällung. — Hält die Silberlösung Kupfer beigemischt, so wird dennoch das Silber frei von Kupfer gefällt, dessen Reduction erst nach der des Silbers erfolgt. FISCHER. — Das Zink reducirt das trockne salpetersaure Silberoxyd, seine Lösung in Wasser oder in Weingeist, das wässrige schwefelsaure Silberoxyd und das unter Wasser befindliche kohlensaure und phosphorsaure Silberoxyd. FISCHER. — Das Kadmium reducirt dieselben Silbersalze, wie das Zink. FISCHER. — Zinn schlägt aus wässrigem salpetersauren Silberoxyd neben schwarzem Silber ein braunes Pulver nieder und färbt zugleich die Flüssigkeit braun. Die weingeistige Lösung des salpetersauren Silberoxyds fällt es blos anfangs ein wenig. Es reducirt das trockne salpetersaure Silberoxyd, das wässrige schwefelsaure, und das unter Wasser befindliche kohlensaure und phosphorsaure. FISCHER. — Blei fällt das wässrige salpetersaure und schwefelsaure Silberoxyd, aber das weingeistige salpetersaure nur anfangs ein wenig; auch reducirt es unter Wasser das kohlensaure und phosphorsaure Silberoxyd. FISCHER. — Eisen reducirt das wässrige schwefelsaure und das unter Wasser befindliche kohlensaure und phosphorsaure Silberoxyd; es reducirt nicht das weingeistige salpetersaure Silberoxyd, und das wässrige nur da, wo es aus der Flüssigkeit herausragt; oder wenn man es in eine saure Lösung taucht, herauszieht, bis es sich an der Luft mit salpetersaurem Eisenoxydul überzogen hat, und wieder eintaucht. In der Siedhitze erfolgt die Reduction des wässrigen salpetersauren Silberoxyds durch Eisen leicht. FISCHER, BRANDENBURG. vgl. (I, 336 bis 339). — Mangan reducirt das Silber aus der salpetersauren Lösung sehr schwach. FISCHER. — Tellur wirkt sehr schwach auf die Lösung und gibt ein schwarzes Pulver, welches beim Strich keinen Metallglanz annimmt. FISCHER. — Wismuth

reducirt das in Wasser oder Weingeist gelöste salpetersaure Silberoxyd, und das unter Wasser befindliche kohlen saure, nicht das wässrige schwefelsaure. FISCHER. — Antimon reducirt bloß das wässrige salpetersaure Silberoxyd und das unter Wasser befindliche kohlen saure, nicht das weingeistige salpetersaure und das wässrige schwefelsaure. FISCHER. — Arsen fällt das wässrige und weingeistige salpetersaure Silberoxyd. FISCHER. — Kupfer wirkt reducirend auf trocknes, wässriges und weingeistiges salpetersaures Silberoxyd, auf wässriges schwefelsaures und auf unter Wasser befindliches kohlen saures und phosphorsaures. FISCHER. Das durch Kupfer aus der salpetersauren Lösung gefällte Silber ist im Anfange rein; dem zuletzt niederfallenden ist durch galvanische Wirkung Kupfer beigemengt, welches sich bei längerer Berührung mit salpetersaurer Silberlösung wieder löst. GAY-LUSSAC (*Gibb.* 79, 826). — Quecksilber fällt aus der wässrigen salpetersauren und schwefelsauren Lösung Silberamalgam. Aus der weingeistigen fällt es ein schwarzes Pulver, welches Silberoxydul hält; auf kohlen saures und phosphorsaures Silberoxyd wirkt es schwach. FISCHER. — Auch Messing, Silberzinn, Silberzinn und Silberblei reduciren völlig die Silbersalze. Palladium nicht. FISCHER. s. FISCHER (*Gibb.* 79, 288; *Pogg.* 6, 43; 8, 488; 10, 607; 12, 508; 16, 126). — Wegen des Verhaltens des Chlorsilbers, des chromsauren Silberoxyds und der ammoniakalischen Silberlösungen gegen Metalle s. diese Verbindungen. — Uranoxydul. — Das nach (2), nicht das nach (3) dargestellte Oxydul (II, 598) zersetzt die salpetersaure Silberlösung ohne alle Gasentwicklung in Silber und salpetersaures Uranoxyd. ERMANN (*N. Ann. Chim. Phys.* 5, 219).  $\text{AgO}, \text{NO}^5 + 2\text{UO} = \text{Ag} + \text{U}^2\text{O}^3, \text{NO}^5$ . — Manganoxydulhydrat. SCHNAUBERT (*Von der Verwandtschaft* S. 103, 106). — Alkalien schlagen aus einem wässrigen Gemisch von Silberoxydsalz und Manganoxydulsalz ein schwarzes Gemeng von Silber und von Manganhyperoxyd nieder, welches sich in Säuren wieder zu Silberoxydsalz und Manganoxydulsalz löst. WÖHLER (*Pogg.* 41, 344). — Schwefelsaures Eisenoxydul. — Aus wässrigem salpeter- oder schwefel-sauren Silberoxyd fällt Eisenvitriol grauweißes krystallisch-pulvriges Silber, KERN, welches sich beim Kochen wieder löst, PROUST, BUCHOLZ. vgl. (III, 596). Die Fällung ist unvollständig; eine mit überschüssigem Eisenvitriol versetzte Silberlösung, vom gefällten Silber getrennt, gibt sowohl mit Kochsalz einen Niederschlag von Chlorsilber, als mit frischer Silberlösung einen Niederschlag von Silber. WETZLAR. Dem gefällten Silber ist basisch-schwefelsaures Eisenoxyd beigemengt, welches beim Auflösen in Salpetersäure zurückbleibt. GIBSE, A. VOGEL. — Salzaures Zinnoxidul. — Kleinere Mengen desselben fallen aus Silberlösungen Chlorsilber, welches durch größere Mengen in braunschwarzes pulvriges metallisches Silber verwandelt wird. — Organische Verbindungen. — Aus der salpetersauren Silberlösung scheiden Aether, flüchtige Oele und Kohle im Sonnenlicht oder in der Siedhitze metallisches Silber ab. RUMFORD (*Scher.* J. 2, 3). Die Fällung durch Kohle in der Siedhitze gelang nicht. BOECK. — Zucker fällt beim Kochen ein schwarzes Pulver, welches ein Gemeng von Metall und Oxyd zu sein scheint. A. VOGEL. — Galläpfel-Tinctur oder -Aufguss (in der Kälte ohne Wirkung) gibt beim Kochen oder längeren Stehen ein schwarzes Pulver von metallischem Silber. PROUST.

Hydrothion und Hydrothionalkalien fallen aus den Silberlösungen sämmtliches Silber als braunschwarzes Schwefelsilber. Dieses erfolgt auch, wenn die Silbersalze mit Ammoniak übersättigt sind. Der Niederschlag löst sich nicht in Ammoniak und Hydrothionalkalien. Er zeigt sich noch bei 20000facher Verdünnung des Silbersalzes, PRÄY; bei 1 Th. Silberoxyd in 35000 Th. Lösung, MARTINE (*J. pr. Chem.* 22, 52). — Auch frischgefälltes Schwefel-Mangan, -Kadmium, -Eisen, -Kobalt und -Nickel schlägt aus den

**Silbersalzen Schwefelsilber nieder.** ANTHON (*J. pr. Chem.* 10, 853).

— Hydriod und wässrige Iodmetalle fallen alles Silber als blassgelbes Iodsilber. — Der Niederschlag erscheint bei grösserer Concentration käsig, bei grosser Verdünnung bewirkt er Opallsiren des Gemisches. Er verdunkelt sich langsam im Lichte. Er löst sich sehr wenig in überschüssigem Iodkallium, nicht merklich in Ammoniak, welches ihn weisser färbt, und in verdünnter Salpetersäure. Die Gränze der Reaction mit Iodkallium zeigt sich, wenn 1 Th. Silberoxyd in 80000 Th. Lösung enthalten ist. HARTING. 1 Th. Iodkallium, in 500 Wasser gelöst, gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, bei 5000 Wasser einen gelbweissen; bei 50000 Wasser eine weisse Trübung, bei 500000 Wasser ein kaum merkliches Opalisiren. BAUMANN (*N. Br. Arch.* 29, 214). Auch Iod bewirkt diesen Niederschlag. — Hydrobrom und wässrige Brommetalle fallen alles Silber als gelbweisses Bromsilber. — Dasselbe löst sich sehr wenig in verdünntem, leicht in concentrirtem Ammoniak. — Salzsäure und wässrige Chlormetalle fallen aus allen Silbersalzen, die unterschwefligsauren ausgenommen, das Silber vollständig als weisses Chlorsilber. — Der Niederschlag ist bei grösserer Concentration käsig, und zeigt sich bei grosser Verdünnung als milchiges Opalisiren der Flüssigkeit. Er färbt sich im Lichte violett. Er löst sich sehr leicht in verdünntem Ammoniak, schwierig in concentrirter Salzsäure, nicht in Salpetersäure. Das Opalisiren zeigt sich noch bei 120000facher Verdünnung des salpetersauren Silberoxyds, PFAFF; bei 1 Th. Silberoxyd in 240000 Th. Lösung, HARTING (*J. pr. Chem.* 22, 52); bei 1 Th. Silber in 200000 Th. Lösung geben Salzsäure oder Kochsalz sehr schwache Trübung; beträgt die Lösung 400000 Th., so zeigt sich kaum merkliches Opalisiren, und, wenn sie 800000 Th. beträgt, erst in  $\frac{1}{4}$  Stunde. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 8, 588). 1 Th. Kochsalz, in 100000 Th. Wasser gelöst, trübt noch Silberlösung. BOSTOCK (*N. Gehl.* 4, 551). — Auch Chlor bewirkt diesen Niederschlag. — Alle unlösliche Silbersalze verwandeln sich unter wässrigen Chlormetallen in Chlorsilber, wenn sie jedoch scharf ausgetrocknet sind, erst in einigen Tagen. FISCHER (*Schw.* 53, 486).

Sehr wenig Ammoniak gibt mit ganz neutralen Silbersalzen eine geringe weisse Trübung, mit weissem (sich im Lichte schwärzenden) körnigen Niederschlage, welcher sich in mehr Ammoniak zu einer wasserhellen Flüssigkeit löst. Saure Silberlösungen geben bei jedem Verhältnisse von Ammoniak ein klares Gemisch. — Die schwach mit Ammoniak übersättigte Silberlösung wird durch Kali weifs gefällt H. ROSE. — Alle fixe Alkalien scheiden aus den Silbersalzen braunes Silberoxyd ab. Sind die fixen Alkalien mit einem Chlormetall verunreinigt, so mengt sich dem Silberoxyd Chlorsilber bei. — Einfach- und zweifach-kohlensaures Kali oder Natron fällt weisses kohlensaures Silberoxyd; eben so kohlensaures Ammoniak, dessen Ueberschuss den Niederschlag löst. — Gewöhnlich-phosphorsaures Natron fällt die Silbersalze citronengelb. Bis zu 10000facher Verdünnung. PFAFF. — Pyro- und meta-phosphorsaures Natron fällt sie weifs. — Iodsaures oder bromsaures Kali fällt sie weifs. Beide Niederschläge lösen sich leicht in Ammoniak. — Chromsaures Kali fällt bei nicht zu grosser Verdünnung dunkelpurpurothes chromsaures Silberoxyd. — Arsenigsaures Alkali fällt eigelbes arsenigsaures Silberoxyd; Arsensäure oder arsensaures Alkali fällt braunrothes arsensaures Silberoxyd. Eine Lösung von

1 Th. Silberoxyd in 6000 Flüssigkeit gibt mit arsensaurem Kali noch einen deutlichen gelben Niederschlag, und die Gränze der Reaction zeigt sich bei 1 Th. Oxyd auf 20000 Flüssigkeit. HANTING.

Kleesäure fällt aus den Silbersalzen weißes pulvriges kleesaures Silberoxyd; Blausäure und wässrige Cyanmetalle: Cyansilber, bei großer Concentration käsig, bei starker Verdünnung ein Opalisiren der Flüssigkeit bewirkend; Schwefelcyankalium: weißes Schwefelcyansilber; Einfachcyaneisenkalium fällt die Silbersalze weiß, und Anderthalbcyaneisenkalium fällt sie rothbraun. — Alle nicht in Wasser lösliche Silbersalze lösen sich in Salpetersäure und in Ammoniak. — Das Silberoxyd bildet mit vielen andern Salzbasen Doppelsalze, vorzüglich mit Ammoniak.

c. Mit Ammoniak zu *BERTHOLLET'S Knallsilber*.

### C. Silberhyperoxyd?

Zuerst von RITTER bemerkt. — Setzt sich an den positiven Platin-drath, wenn man wässriges salpetersaures Silberoxyd in den Kreis der Volta'schen Säule bringt. Die Silberlösung muss concentrirt sein, sonst erhält man am + Pol bloß Sauerstoffgas, kein Hyperoxyd; aber auch bei Anwendung einer concentrirten Lösung entwickelt sich Sauerstoffgas, und es setzt sich daher, besonders in späterem Verlauf, nicht so viel Silber als Hyperoxyd am + Pol ab, wie am — Pol reducirt wird. Die Grove'sche Säule liefert das Hyperoxyd rascher, die gewöhnliche Volta'sche, aus 60 Paaren bestehend, langsamer, aber deutlicher krystallisirt. R. WALLQUIST (*J. pr. Chem.* 31, 179).

Spröde, eisenschwarze Oktaeder, in einer Reihe zu Säulen und Nadeln vereinigt, WALLQUIST; wie es scheint, Tetraeder, GROTHNUS (*Gibb.* 61, 60 und *Schur.* 28, 324).

Verknistert in der Lichtflamme und lässt metallisches Silber. GROTHNUS. Verpufft lebhaft, mit Phosphor oder Schwefel geschlagen, GROTHNUS; wird mit wässriger Salzsäure unter augenblicklicher Chlorentwicklung zu Chlorsilber, RITTER; gibt mit wässriger unterchloriger Säure Chlorsilber, Sauerstoffgas und wenig Chlorgas, BALARD; gibt in Salmiaklösung unter Gasentwicklung Chlorsilber, von dem sich ein Theil löst, und mit kochender Kochsalzlösung (nicht mit kalter) unter Gasentwicklung Chlorsilber und freies Natron, FISCHER; löst sich in wässrigem Ammoniak unter rascher Stickgasentwicklung zu Silberoxydammoniak auf, GROTHNUS; löst sich unter allmäliger Sauerstoffgasentwicklung in Phosphor- und Schwefel-Säure, als Silberoxyd. Unverändert in Salpetersäure lösbar.

Während man allgemein annahm, dieses sogenannte Hyperoxyd halte bloß Silber und Sauerstoff, und WALLQUIST ganz neuerlich durch die Analyse bewiesen zu haben glaubte, dass es 87,23 Proc. Silber und 12,77 Sauerstoff halte, also =  $\text{AgO}_2$  sei, wurden von FISCHER über seine Zusammensetzung folgende ganz abweichende Ergebnisse erhalten:

Das aus salpetersaurem Silberoxyd dargestellte Hyperoxyd hält wesentlich etwas Salpetersäure, und entwickelt daher beim Erhitzen unter schwachem Verpuffen gelbe Dämpfe, und tritt, gepulvert mit kaltem Wasser völlig ausgewaschen, an kochendes noch salpetersaures Silberoxyd ab, behält aber die Eigenschaft, beim Erhitzen gelbe Dämpfe zu entwickeln. Eben so hält das aus schwefelsaurem Silberoxyd dargestellte Hyperoxyd etwas Schwefelsäure; saures phosphorsaures Silberoxyd, so wie essigsaures, liefert im galvanischen Kreise kein Hyperoxyd. Das aus schwefelsaurem Silberoxyd erhaltene ist nicht deutlich krystallisch und verknistert nicht in der Lichtflamme, verhält sich übrigens dem aus salpetersaurem Silberoxyd erhaltenen analog. Der Silbergehalt ist nicht so bedeutend, wie ihn WALLQUIST gefunden hat, welcher

wahrscheinlich nicht stark genug erhitzte, um das salpetersaure Silberoxyd zu zersetzen. FISCHER (*Kunst. Arch.* 16, 215; ferner *J. pr. Chem.* 32, 108). — FISCHER'S Angabe muss ich in Betreff des aus salpetersaurem Silberoxyd erhaltenen Hyperoxyds bestätigen. Die Nadeln, so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses sich mit Salzsäure nicht mehr trübte, und nach dem Trocknen in einem weissen Kolben gelinde erhitzt, entwickelten salpetrige Dämpfe, und aus dem Rückstande zog nun kaltes Wasser eine grosse Menge von salpetersaurem Silberoxyd. Sollten die Krystalle ein salpetersaures Hyperoxyd sein?

#### Silber und Kohlenstoff.

**A. Kohlenstoff-Silber.** — a.  $\text{Ag}^2\text{C}$ . — Silber, mit Kienrufs im Tiegel  $\frac{3}{4}$  Stunden lang geschmolzen, nimmt gegen 3 Proc. Kohlenstoff auf. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 58, 222). — b.  $\text{AgC}$ . — 1. Bleibt beim Glühen des cuminsäuren Silberoxyds in einem offenen Gefäss als gelber, matter Rückstand, 94,48 Proc. Silber auf 5,52 Kohlenstoff haltend, sich bei weiterem Glühen nicht verändernd, und sich in verdünnter Salpetersäure unter Abscheidung von Kohle lösend. GERHARDT u. CAHOURS. — 2. Bei heftigem Glühen des Halbcyansilbers bleibt mattweisses geschmolzenes Kohlenstoffsilber, dessen Kohle beim Glühen an der Luft blofs oberflächlich verbrennt, und welches beim Auflösen in Salpetersäure ein Netzwerk von reiner Kohle lässt. LIEBIG u. REDTENBACHER (*Ann. Pharm.* 38, 129). — c.  $\text{AgC}^2$ . — 1. Wässriges brenztraubensaures Silberoxyd setzt bei längerem Erhitzen im Wasserbade unter Kohlensäureentwicklung ein graues Pulver ab, welches unter dem Polirstein Metallglanz annimmt, und, nach dem Auskochen mit kohlensaurem Kali, Waschen mit Wasser und Trocknen an der Luft geglüht, 10,51 Proc. Kohlenstoff verliert, und 89,49 Proc. Silber lässt. Bei der trocknen Destillation des genannten Salzes bleibt ein graues metallglänzendes Kohlenstoffsilber, welches auf 1 At. Silber mehr als  $1\frac{1}{2}$ , aber nicht ganz 2 At. Kohlenstoff hält. BERZELIUS (*Pogg.* 36, 28). — 2. Beim Erhitzen des maleinsäuren Silberoxyds bis zum Verzischen bleibt graues metallisches Kohlenstoffsilber, welches durch Waschen mit Kali-haltendem Wasser, dann mit Salzsäure-haltendem von beigemengter öligter Materie, dann durch Ammoniak von Chlorsilber befreit wird. Es verwandelt sich beim Glühen an der Luft in reines Silber, 90,072 Proc. betragend; in Salpetersäure löst es sich unter Abscheidung schwarzer Flocken von Kohle. REGNAULT (*Ann. Pharm.* 19, 153).

**B. Kohlensaures Silberoxyd.** — SELB'S Angabe, dieses Salz komme natürlich vor, wurde von WALCHNER (*Mag. Pharm.* 25, 1) als unrichtig erwiesen. — Das Silberoxyd zieht beim Auswaschen und Trocknen Kohlensäure aus der Luft an. FISCHER (*Kunst. Arch.* 9, 256). — Man fällt salpetersaures Silberoxyd durch einfach- oder doppelt-kohlensaures Kali oder Natron, wäscht mit kaltem Wasser, und trocknet im Schatten. — Das anfangs weifs niederfallende Salz wird beim Auswaschen der beigemischten Salze gelb; fällt man kohlensaures Kali durch überschüssiges concentrirtes

salpetersaures Silberoxyd, so fällt es von Anfang an gelb nieder. FISCHER.

Gelbes Pulver, blasser gelb, als phosphorsaures Silberoxyd. WETZLAR (*Schr.* 53, 100). Von 6,0766 spec. Gew. KARSTEN. — Schwärzt sich leicht im Lichte oder bei gelindem Erwärmen. FISCHER. Wird durch wässrige Salzsäure und gelöste Chlormetalle leicht in Chlorsilber verwandelt. WETZLAR.

	SETTEBERG.			
AgO	116	84,08	84,08	
CO <sub>2</sub>	22	15,94	15,90	
HO			0,08	
AgO, CO <sub>2</sub>	138	100,00	100,00	

Das von SETTEBERG untersuchte Salz war kalt oder heiss durch zweifach-kohlensaures Kali gefällt.

#### Silber und Boron.

**Boraxsaures Silberoxyd. — Einfach.** — Man fällt mässig verdünnte salpetersaure Silberlösung durch eine gesättigte Lösung des Boraxes. Der Niederschlag ist derselbe, man giebt den Borax in die Silberlösung oder umgekehrt, der Borax sei zuvor gegläht oder nicht. Bei zu grosser Verdünnung, z. B. wenn die gesättigte Boraxlösung mit der 80- bis 40-fachen Wassermenge gemischt wurde, bleibt das Gemisch mit Silberlösung anfangs klar, und setzt allmählig, auch wenn die Silberlösung vorherrscht, reines braunes Silberoxyd ab. Boraxsaures Kali verhält sich sowohl in concentrirter, als in verdünnter Lösung, wie der Borax unter denselben Umständen. Boraxsaures Ammoniak fällt im concentrirten Zustande das boraxsaure Silberoxyd, aber im verdünnten fällt es kein Silberoxyd. — Weisse Flocken, zu einem weissen Pulver austrocknend, welches sich im Lichte violett und schwarz färbt, welches bei gelinder Wärme schmelzbar ist, und sich in grösseren Wassermengen ohne Zersetzung löst. H. ROSE (*Pogg.* 19, 158). Auch 6fach-boraxsaures Kali gibt einen weissen, in mehr Wasser löslichen Niederschlag. LAURENT. vgl. TÖNNERMANN (*Kastn. Arch.* 20, 28).

	H. ROSE.			
AgO	116	76,92	76,5 bis 77,71	
BO <sub>3</sub>	34,8	23,08	23,5	23,29
AgO, BO <sub>3</sub>	150,8	100,00	100,0	100,00

#### Silber und Phosphor.

**A. Phosphor-Silber.** — 1. Man schmelzt 1 Th. Silber mit 2 Th. Phosphorglas und  $\frac{1}{2}$  Kohle. — 2. Man wirft Phosphor auf schmelzendes Silber. Beim Erstarren des Gemisches wird Phosphor frei, welcher dann verbrennt. PELLETIER. — 3. Man schmelzt 12 Th. drittel-phosphorsaures Silberoxyd mit 1 Th. Kohle bei mässiger Glühhitze. LANDGREBE (*Schw.* 60, 128). — Die Angabe von THOMSON und LANDGREBE (*Schw.* 55, 96), dass sich durch Phosphorwasserstoffgas aus salpetersaurer Silberlösung Phosphorsilber fällen lasse, ist nach H. ROSE's Erfahrungen (III, 598, oben) zu bezweifeln.

Nach (1 u. 2) weiss, körnig, halbkrySTALLISCH, lässt sich mit dem Messer schneiden, zerspringt unter dem Hammer. Enthält 20 Procent Phosphor, den es beim Erhitzen an der

Luft vollständig verliert. PELLETIER. — Nach (3) locker zusammengesintert, spröde, leicht mit dem Messer zu schneiden, auf dem Feilstrich silberglänzend, hält 33,23 Proc. Phosphor, den es vor dem Löthrohr für sich unvollständig, mit kohlensaurem Natron völlig verliert. LANDGREBE.

**B. Phosphorsaures Silberoxyd.** — a. *Drittel.* — Silberoxyd, mit wässrigem halb-phosphorsaurem Natron geschüttelt, entzieht ihm nur einen Theil der Phosphorsäure. WETZLAR (*Schw.* 53, 100). — Man fällt salpetersaures Silberoxyd durch halb-phosphorsaures Ammoniak, Kali oder Natron. In der darüberstehenden Flüssigkeit findet sich freie Salpetersäure. BERZELIUS, MITSCHELEICH.  $3(\text{AgO}, \text{NO}^5) + 2\text{NaO}, \text{cPO}^5 = 3\text{AgO}, \text{cPO}^5 + 2(\text{NaO}, \text{NO}^5) + \text{NO}^5$ . Schema 49. Nimmt man die Fällung mit drittel-phosphorsaurem Natron vor, so zeigt sich die darüberstehende Flüssigkeit neutral. GRAHAM.  $3(\text{AgO}, \text{NO}^5) + 3\text{NaO}, \text{cPO}^5 = 3\text{AgO}, \text{cPO}^5 + 3(\text{NaO}, \text{NO}^5)$ . — Der Niederschlag reißt etwas salpetersaures Silberoxyd mit sich nieder, welches sich durch anhaltendes Auswaschen nicht ganz entfernen lässt, und entwickelt daher beim Erhitzen etwas salpetrige Dämpfe. GRAHAM (*Pogg.* 32, 45). — Gelbes Pulver, von 7,321 spec. Gew. bei 7,5°, STROMEYER; hält nach dem Trocknen kein Wasser mehr, STROMEYER, oder nur noch  $\frac{1}{4}$  Proc., BERZELIUS. Färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen rothbraun. Schmilzt in der Glühhitze wie Hornsilber. BERZELIUS. Schmilzt noch nicht in starker Rothglühhitze, aber in der Löthrohrflamme, zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrt; geht bei längerem Schmelzen zum Theil in pyrophosphorsaures Silberoxyd über [unter Silberreduction?], und wird dadurch leichtflüssiger und blasser; erhitzt man es mit dem inneren Kegel der Weingeistflamme, so erscheint es nach dem Erkalten auf der Oberfläche sogar weiß. STROMEYER (*Schw.* 58, 126). — Das Salz schwärzt sich im Lichte. — Es löst sich leicht in wässriger Phosphor-, Salpeter- oder Essigsäure und in reinem oder kohlensaurem Ammoniak; schwieriger in salpetersaurem und bernsteinsaurem Ammoniak, und unvollständig in schwefelsaurem. Die Auflösung des Salzes in Salpetersäure liefert Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd, und ist als ein Gemisch von salpetersaurem Silberoxyd und freier Phosphorsäure zu betrachten. SÖRSEN (*Scher. J.* 8, 120).

			BERZELIUS.	STROMEYER.
3 AgO	348	82,97	82,975	83,455
cPO <sup>5</sup>	71,4	17,08	17,025	16,545
3 AgO, cPO <sup>5</sup>	419,4	100,00	100,000	100,000

b. *Saures.* — Die gelbe Lösung des Salzes a in wässriger Phosphorsäure. Sie liefert beim Abdampfen zuerst gelbe krystallische Körner, welche a zu sein scheinen, dann, beim freiwilligen Verdunsten, weisse, federartige Krystalle, welche halbsaures Salz zu sein scheinen, aber durch Wasser sogleich in das gelbe Salz a verwandelt werden. Auch die mit viel gewöhnlicher Phosphorsäure versetzte salpetersaure Silberlösung liefert beim Abdampfen in gelinder Wärme diese Krystalle. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 3, 163).

**C. Pyrophosphorsaures Silberoxyd. — a. Halb. —** Man fällt salpetersaures Silberoxyd durch halb-pyrophosphorsaures Natron. — Die darüberstehende Flüssigkeit ist neutral. CLARK (*Schw.* 57, 491).  $2(\text{AgO}, \text{NO}^5) + 2\text{NaO}, \text{bPO}^5 = 2\text{AgO}, \text{bPO}^5 + 2(\text{NaO}, \text{NO}^5)$ . — Der Niederschlag scheint beim ersten Niederfallen Wasser zu binden, welches er aber bald verliert. STROMEYER. — Aus einem wässrigen Gemisch von gewöhnlichem und pyro-phosphorsaurem Natron fällt salpetersaures Silberoxyd zuerst das gelbe Salz, dann das weisse. STROMEYER.

Weisses Pulver, von 5,306 spec. Gew. bei  $7,5^\circ$ , kein Wasser haltend. Schmilzt noch etwas unter der Glöhhitze ohne alle Zersetzung zu einer dunkelbrannen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weissen strahligen Masse erstarrt. Färbt sich im Lichte röthlich. Wird beim Kochen mit gewöhnlichem halb-phosphorsauren Natron sogleich in gelbes gewöhnliches drittel-phosphorsaures Silberoxyd und in wässriges pyrophosphorsaures Natron zersetzt. [Etwa so?  $3(2\text{AgO}, \text{bPO}^5) + 2(2\text{NaO}, \text{cPO}^5) = 2(3\text{AgO}, \text{cPO}^5) + 2(\text{NaO}, \text{bPO}^5) + 2\text{NaO}, \text{bPO}^5$ . Hiernach würde das Wasser einfach- und halb-pyrophosphorsaures Natron zugleich enthalten.] — Löst sich leicht in kalter Salpetersäure, und wird daraus durch Ammoniak unverändert gefällt; aber durch Kochen mit Salpeter- oder Schwefelsäure wird die Pyrophosphorsäure in gewöhnliche umgewandelt, so dass Ammoniak hierauf einen gelben Niederschlag gibt. Wird durch wässrige Salzsäure in Chlorsilber und wässrige Pyrophosphorsäure zersetzt. Löst sich ziemlich leicht in Ammoniak, daraus durch Säuren unverändert fällbar. Löst sich nicht in Essigsäure, und verändert sich nicht beim Kochen mit Wasser. STROMEYER (*Schw.* 58, 126).

		BERZELIUS. STROMEYER.			
$2\text{AgO}$	282	76,47	76,35	75,39	
$\text{bPO}^5$	71,4	23,53	23,65	24,61	
$2\text{AgO}, \text{bPO}^5$	303,4	100,00	100,00	100,00	

**D. Metaphosphorsaures Silberoxyd. — a. Zweidrittel. —** Das frischgefällte einfach-metaphosphorsaure Silberoxyd b, noch feucht in kochendes Wasser gebracht, oder als Pulver unter kaltem Wasser allmählig zum Sieden erhitzt, schmilzt schnell zu einer terpenthinartigen, klebrigen, fadenziehenden grauen Masse zusammen, welche dann mit kaltem Wasser gewaschen wird. Im Innern der Masse bleibt etwas einfach-saures Salz unzersetzt; das heisse Wasser setzt, nach dem Abgießen verdunstet, eine weisse Krystallrinde von einfach-saurem Salz ab. — Das Salz ist nach dem Erkalten fest, und schmilzt für sich viel schwerer, als unter Wasser. Bei längerem Einwirken kochenden Wassers wird es allmählig zersetzt. BERZELIUS (*Pogg.* 19, 331).

		BERZELIUS.		
$2\text{AgO}$	348	70,90	69,59	
$2\text{aPO}^5$	142,8	29,10	30,42	
$2\text{AgO}, 2\text{aPO}^5$	490,8	100,00	100,00	

**b. Einfach. —** Man fällt salpetersaures Silberoxyd durch die mit eiskaltem Wasser bereitete wässrige Lösung der frisch-



gekühlten Phosphorsäure, **BERZELIUS**, oder durch die des einfach-metaphosphorsauren Natrons, **GRAHAM**. — Die gallertartigen Flocken werden mit wenig kaltem Wasser gewaschen. — Das weisse, pulvrige Salz wird bei 100° weich und halbflüssig, und schmilzt bei etwas höherer Temperatur zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer dem Krystallglase ähnlichen Masse erstarrt, und zerspringt. Tritt an kaltes Wasser nur langsam einen Theil seiner Säure ab, zersetzt sich unter kochendem in eine saure Lösung und in das Salz a. **BERZELIUS**.

	<b>BERZELIUS.</b>		
AgO	116	61,80	64,58
aPO <sup>5</sup>	71,4	38,10	35,48
AgO, aPO <sup>5</sup>	187,4	100,00	100,00

Weil das Salz beim Auswaschen etwas Säure verloren hatte, gab es bei der Analyse etwas zu viel Oxyd. **BERZELIUS**.

c. *Saures*. — 1. Die wässrige Flüssigkeit, welche beim Kochen des Salzes b mit Wasser entsteht. — 2. Silbertiegel werden beim Schmelzen von Phosphorsäure darin angegriffen, indem Phosphorsilber und saures phosphorsaures Silberoxyd entsteht. **BUCHOLZ**.

#### Silber und Schwefel.

A. *Schwefel-Silber*. — Kommt in der Natur vor als *Glanzerz* oder *Silberglanz*. — Bildet sich durch Erhitzen mit Schwefel geschichteter Silberplatten; oder beim Schmelzen von Silber mit Kalischwefelleber und Ausziehen mit Wasser. Fällt beim Versetzen des Silberoxyds oder der Silbersalze mit Hydrothion oder Hydrothionalkalien in schwarzbraunen Flocken nieder. Von **BEQUEREL** auf galvanischem Wege (I, 355) in Oktaedern erhalten. — Bildet den dünnen erst gelben, dann braunen Ueberzug, mit welchem das, den schwefelhaltigen Ausdünstungen der Menschen, Kloaken u. s. w. ausgesetzte Silbergeräthe anläuft. **PROUST**. — Das natürliche ist nach *Fig. 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10 und 11* krystallisirt; von 7,0 spec. Gewicht. Das künstliche zeigt 6,8501 spec. Gew. **KARSTEN**. Natürliches und künstliches ist geschmeidig, schwärzlich bleigrau und leicht schmelzbar.

	<b>VAUQUELIN.</b>		<b>BERZELIUS.</b>		<b>WENZEL.</b>		<b>KLAUFROT</b>
							<b>natürlich</b>
Ag	108	87,097	87,27	87,032	85,5	85	
S	16	12,903	12,73	12,968	14,5	15	
AgS	124	100,000	100,00	100,000	100,0	100	

Zersetzt sich, an der Luft erhitzt, in schwefeligsäures Gas und Metall; bei gelindem Rösten entsteht auch etwas schwefelsäures Silberoxyd. **LARRANNAGA** (*Gilt. 22, 304*). — Liefert beim Schmelzen mit Eisen Schwefeleisen und Silber; beim Schmelzen mit Blei Schwefelblei und Silberblei. — Zerfällt beim Glühen in Wasserstoffgas in Hydrothiongas und Silber. **H. ROSE**. — Entwickelt, in einem Strom von Wasserdampf

geglüht, Hydrothion, und bedeckt sich mit etwas metallischem Silber. REGNAULT. — Wird durch Chlorgas in der Kälte nicht zersetzt, in der Hitze sehr langsam. H. ROSE (*Pogg.* 49, 540). Hierbei liefern 100 Schwefelsilber 115,43 Chlorsilber [oder 124 liefern 148,18]. FELLEBERG (*Pogg.* 50, 72). — Löst sich in ziemlich concentrirter Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel. — Wird nicht durch wässriges Einfachchlorkupfer zersetzt. KARSTEN, BOUSSINGAULT. Hält jedoch die Kupferlösung Kochsalz, so erfolgt Umwandlung des Schwefelsilbers in Chlorsilber und Schwefelkupfer. 100 Th. Schwefelsilber liefern dabei in einigen Tagen 146 Th. eines Gemenges von Chlorsilber und Schwefelkupfer. Zuerst zersetzt sich die Hälfte des Schwefelsilbers mit Einfachchlorkupfer in Chlorsilber, in freies Schwefel und in Halbschlorkupfer, welches im Kochsalz gelöst bleibt [ $\text{AgS} + 2\text{CuCl} = \text{AgCl} + \text{S} + \text{Cu}^2\text{Cl}$ ]. Hierauf zersetzt sich das gelöste Halbschlorkupfer mit der andern Hälfte des Schwefelsilbers in Chlorsilber und Halbschwefelkupfer [ $\text{AgS} + \text{Cu}^2\text{Cl} = \text{AgCl} + \text{Cu}^2\text{S}$ ]. Daher zersetzt sich auch das Schwefelsilber in der Lösung des Halbschlorkupfers in Kochsalz. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 51, 350). [Die für den zweiten Theil dieses Zersetzungsactes von BOUSSINGAULT gegebene Berechnung führt zu der Annahme, es entstehe neben Chlorsilber Einfachschwefelkupfer, da doch Halbschwefelkupfer gebildet werden muss.] — Das Schwefelsilber löst sich nicht in wässrigem Ammoniak. Nur, wenn es in Gesellschaft von Chlorsilber gefällt wurde, löst es sich mit diesem einem Theile nach. GRADY (*Compt. rend.* 14, 757). Es löst sich nicht in wässriger schwefeliger Säure, BERTHIER, und in salpetersaurer Quecksilberoxydlösung, WACKENRODER.

**B. Unterschwefligsaures Silberoxyd.** — Tröpfelt man verdünnte neutrale salpetersaure Silberlösung in kleiner Menge allmählig zu verdünntem unterschwefligsauren Kali, so verschwindet die weißse Trübung beim Schütteln wieder; bei mehr Silberlösung entstehen graue Flocken, und die darüberstehende Flüssigkeit schmeckt von gelöstem unterschwefligsauren Silberoxyd sehr süß, und ist nicht mehr durch Kochsalz, aber durch Hydrothion fällbar. Bei noch mehr Silberlösung wird der Niederschlag plötzlich braun und dann zu schwarzem Schwefelsilber, und die darüberstehende Flüssigkeit schmeckt nicht mehr süß, und lässt sich durch Kochsalz fällen. — Mischt man die Lösung des unterschwefligsauren Kali's sogleich mit der zur Zersetzung nöthigen Menge von Silberlösung, so geht der anfangs weißse Niederschlag bald durch Blassgelb, Grün gelb, Gelbbraun und Rothbraun in das Braunschwarz des Schwefelsilbers über. Eine Lösung des Kalisalzes, welche auf 1 Th. unterschweflige Säure 97800 Wasser hält, gibt mit Silberlösung nach einigen Minuten noch eine braune Färbung. — Man fügt mäßig verdünnte Silberlösung zu überschüssigem ziemlich concentrirten unterschwefligsauren Kali, wäscht das gefällte graue Gemenge von unterschwefligsaurem Silberoxyd und Schwefelsilber auf dem Filter mit kaltem Wasser, zieht daraus durch Ammoniak das unterschwefligsaure Silberoxyd aus, schlägt es aus der Lösung durch genaue Neutralisation mit Salpetersäure nieder, und trocknet es möglichst schnell durch Auspressen zwischen Papier. — Schneeweißes Pulver, von süßem Geschmack. Wenig in Wasser löslich. HERSCHEL (*Edinb. Phil. J.* 1, 26; 2, 154). — Zersetzt sich leicht in Schwefelsilber und Schwefelsäure.  $\text{AgO}, \text{S}^2\text{O}_2 = \text{AgS} + \text{SO}_3$ . H. ROSE.

Das unterschwefligsaure Silberoxyd verbindet sich mit andern unterschwefligsauren Salzen zu *unterschwefligsauren Silberoxyd-Doppelsalzen*. Die unterschwefligsauren Silberoxyd-Alkalien erhält man, indem man in unterschwefligsaurem Alkali auflöst: entweder unterschwefligsaures Silberoxyd, oder reines Oxyd (wo Alkali frei wird), oder ein Silberoxydsalz oder Chlorsilber, wobei sich zugleich ein anderes Alkalisalz erzeugt. Sie lassen sich aus der wässrigen Lösung durch Weingeist niederschlagen und damit waschen. Sie schmecken äußerst süß, und werden durch mäßige Wärme zersetzt, daher sie bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume mit Vitriolöl getrocknet werden müssen. **HERSCHEL.**

**C. Tiefschwefelsaures Silberoxyd.** — Die Tiefschwefelsäure gibt mit Silberlösung einen weißen Niederschlag, der in wenigen Secunden gelb, dann schwarz wird. **FONDOS u. GÉLIS.**

**D. Niederschwefelsaures Silberoxyd.** — Der durch Niederschwefelsäure erzeugte gelbweiße Niederschlag schwärzt sich schnell durch Bildung von Schwefelsilber und schwefelsaurem Silberoxyd. **LANGLOIS.**

**E. Schwefligsaures Silberoxyd.** — Man fällt salpetersaure Silberlösung durch nicht überschüssige wässrige schweflige Säure, oder schwefligsaures Alkali. Selbst durch die freie Säure wird fast alles Silber gefällt. **BERTHIER.** Ein Ueberschuss der Säure wirkt zersetzend, **MUSPRATT**, und der Niederschlag verwandelt sich bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit, beim Kochen sogleich, in metallisches Silber, **H. ROSK (Pogg. 33, 240).** Ein Ueberschuss des schwefligsauren Alkali's würde den Niederschlag wieder lösen. **H. ROSK.** — Weißer körniger Niederschlag, **BERTHIER**; er gleicht gefällttem Chlorsilber, hält kein Wasser, und schmeckt unangenehm, **MUSPRATT (Ann. Pharm. 50, 286).** — Das Salz färbt sich an der Luft [im Lichte?] dunkelpurpurn, dann schwarz. **MUSPRATT.** Es zerfällt, für sich oder unter Wasser auf 100° erhitzt, in Silber und schwefelsaures Silberoxyd. **BERTHIER.** [Zugleich wird wohl auch schweflige Säure frei:  $2(\text{AgO}, \text{SO}^2) = \text{Ag} + \text{AgO}, \text{SO}^3 + \text{SO}^2$ .] Die Zersetzung erfolgt schneller und vollständiger, wenn das Wasser etwas schwefligsaures Kali hält. **BERTHIER.** Auch Gegenwart von schwefliger Säure im Wasser begünstigt die Zersetzung. **MUSPRATT.** Das Salz entwickelt vor anfangendem Glühen schweflige Säure, und lässt Silber nebst schwefelsaurem Silberoxyd, welches bei stärkerem Glühen in Silber, Sauerstoffgas und Schwefelsäure zerfällt. **MUSPRATT.** Das bleibende Silber beträgt 73,62 Proc. **MUSPRATT.** — Stärkere Säuren, nicht Essigsäure, entwickeln aus dem Salze die schweflige Säure. **BERTHIER (N. Ann. Chim. Phys. 7, 82).** — Das Salz löst sich nicht, **BERTHIER**, sehr wenig, **MUSPRATT**, in Wasser; es löst sich fast gar nicht in wässriger schwefliger Säure, aber leicht in Ammoniak, **BERTHIER.** Es löst sich in wässrigen schwefligsauren Alkalien zu leicht zersetzbaren Doppelsalzen.

			MUSPRATT.
AgO	116	78,38	79,02 bis 77,76
SO <sub>2</sub>	82	21,62	
AgO, SO <sub>2</sub>	148	100,00	

**F. Unterschwefelsaures Silberoxyd.** — Durch Lösen des kohlen-sauren Silberoxyds in wässriger Unterschwefelsäure. — Xsystem 2 u. 2gliedrig. Fig. 66.  $a : a' = 127^\circ$ ;  $a : a$  nach hinten  $= 126^\circ$ ;  $a : y = 153^\circ 30'$ ;  $a$  : Fläche zwischen  $a$  und  $t = 161^\circ 36'$ ;  $a : u = 129^\circ 35'$ ;  $u : m = 135^\circ 26'$ ;  $u : t = 134^\circ 34'$ . — Die Krystalle sind luftbeständig; schwärzen sich am Lichte; zerfallen beim Erwärmen zu einem grauen Pulver, welches beim Auflösen in kochendem Wasser wenig Schwefelsilber lässt. In 2 Th. Wasser von  $16^\circ$  löslich. HEEREN.

	Krystallisirt.		HEEREN.
AgO	116	56,31	56,15
S <sup>2</sup> O <sub>5</sub>	72	34,35	
2HO	18	8,74	
AgO, S <sup>2</sup> O <sub>5</sub> + 2Aq	206	100,00	

**G. Schwefelsaures Silberoxyd.** — 1. Man kocht Silberfeile mit  $1\frac{1}{2}$  Th. Vitriolöl, wobei sich schweflige Säure entwickelt. — 2. Man löst das Oxyd oder kohlen-saure Oxyd in verdünnter Schwefelsäure auf. — 3. Man dampft salpetersaure Silberlösung mit Schwefelsäure zur Trockne ab. — 4. Man fällt sie durch Glaubersalz, und wäscht den Niederschlag mit wenig kaltem Wasser aus. Die schönsten Krystalle dieses Salzes erhält man aus seiner Lösung in Salpetersäure. MITSCHERLICH. — Weisse, meistens sehr kleine glänzende Krystalle des 2 u. 2gliedrigen Systems; kein Wasser haltend. Isomorph mit trockenem schwefel- und selen-sauren Natron, übermangansauren Baryt und selen-sauren Silberoxyd. Fig. 59.  $a : a'' = 136^\circ 20'$ ;  $a : a' = 125^\circ 11'$ . MITSCHERLICH (Pogg. 12, 138; 25, 301). — Spec. Gew. 5,341 KARSTEN. — Wird nur in sehr hoher Temperatur nach vorhergegangenem Schmelzen zu Silber, unter Entwicklung von schwefligsaurem und Sauerstoff-Gas. GAY-LUSSAC. Zerfällt, mit Kohle gemengt, schon bei dunkelm Glühen in Silber und in gleiche Maasse von schwefelsaurem und schwefligsaurem Gas. GAY-LUSSAC (J. pr. Chem. 11, 70). — In 87 Wasser, WENZEL, in weniger Salpetersäure auflöslich. Es löst sich reichlicher in Vitriolöl, und wird daraus zum Theil durch Wasser gefällt. SCHNAUBERT (von der Verwandtschaft S. 65).

AgO	116	74,36
SO <sub>3</sub>	40	25,64
AgO, SO <sub>3</sub>	156	100,00

Folgendes Verhältniss des Silbers zur Schwefelsäure verdient eine genauere Erforschung: Von einer Silberplatte, 20 Gran schwer, mit 2 Drachmen wasserfreier Schwefelsäure in einer verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, lösen sich 6 Gran ohne alle Entwicklung von schwefliger Säure zu einer klaren braunen Flüssigkeit. Die Einwirkung der trocknen Säure auf das Silber beginnt augenblicklich, und die Lösung schwärzt die Finger, wie andere Silberlösungen. Auch rauchendes Vitriolöl löst in der Kälte Silber auf, und selbst englisches, zuvor durch Einkochen concentrirt. A. VOGEL (Kunst. Arch. 16, 108).

Gmelin, Chemie B. III.

**H. Schwefelkohlenstoff-Schwefelsilber.** — Wässriges Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen dunkelbraunen, im Ueberschuss des Calciumsalzes mit dunkler Farbe löslichen Niederschlag, der nach dem Trocknen schwarz, glänzend und schwierig zu pulvern ist, und bei der Destillation viel Schwefel und wenig Schwefelkohlenstoff liefert, und mit Kohle gemengtes Schwefelsilber lässt. **BERZELIUS.**

**I. Schwefelphosphor-Schwefelsilber.** — **a. Einfachschwefelphosphor-Einfachschwefelsilber.** — **a. Halbsaures.** —  $2\text{AgS}, \text{PS}$ . Durch Glühen von I, b oder c. — Dunkelbraunes Pulver. — **β. Einfachsaures.** — *Silbersulfosubphosphit*. — Silber, aus Chlorsilber durch Zink und Salzsäure reducirt, mit kalter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen, und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, wird im Kugelapparat (III, 25, oben) mit Einfachschwefelphosphor befeuchtet, und in einem Strom von Wasserstoffgas ganz gelinde erwärmt. Die Verbindung erfolgt unter Wärmeentwicklung, wobei sich ein phosphorreicherer Schwefelphosphor verflüchtigt; der Rest des überschüssigen Schwefelphosphors wird durch gelindes Erwärmen im Wasserstoffgasstrom entfernt. Wenn das Silber in der Wärme getrocknet wird, auch nur bei  $60^\circ$ , so geht seine grauliche Farbe in die silberweiße über, und es verbindet sich nicht mehr so vollständig mit dem Schwefelphosphor, so dass Silberfittern der Verbindung beigemischt bleiben. Auch bereits gebildetes Schwefelsilber nimmt den Schwefelphosphor sehr unvollständig auf. — **Schwarz,** von dunkelviolettblauem Pulver. Kommt in der Retörte bei anfangendem Glühen in teigigen Fluss, und entwickelt dann unter starkem Aufblähen Einfachschwefelphosphor, während Schwefelsilber bleibt. **BERZELIUS (Ann. Pharm. 46, 254).**

		<b>BERZELIUS.</b>	
Ag	108	63,01	63,76
P	31,4	18,82	18,00
2S	32	18,67	18,25
<hr/> AgS, PS		171,4	100,00 100,01

**b. Dreifachschwefelphosphor-Schwefelsilber.** — *Silbersulfophosphit*. — Beim Erhitzen des fein vertheilten Silbers mit Phosphor und Schwefel in einem Strom von Wasserstoffgas erfolgt die Verbindung mit äußerster Heftigkeit, wobei sich der meiste überschüssige Phosphor verflüchtigt, dessen Rest durch Erwärmen in einem Strom von Wasserstoffgas zu entfernen ist. — Grauer Klumpen, leicht zu hellgelbem Pulver zerreibbar, einige Metallfitter haltend. Gibt in einer Retörte bei anfangendem Glühen Schwefel, und lässt die dunkelbraune Verbindung I, a, a. Löst sich sehr leicht in Salpetersäure, ohne Abscheidung von Schwefel. **BERZELIUS.**

		<b>BERZELIUS.</b>	
3 Ag	316	65,98	66,30
P	31,4	9,59	8,24
5S	80	24,48	25,48
<hr/> 3AgS, PS <sub>3</sub>		327,4	100,00 100,02

c. *Fünffachschwefelphosphor-Schwefelsilber.* —  $2\text{AgS}$ ,  $\text{PS}^5$ . — Bei gelindem Erhitzen der Verbindung  $\alpha$ ,  $\beta$  ( $\text{AgS}$ ,  $\text{PS}$ ) mit 4 At. Schwefel verflüchtigt sich unter Schmelzen die Hälfte des sich bildenden Fünffachschwefelphosphors, und beim Erkalten erhält man eine bräunlichpomeranzengelbe Masse, von satt gelbem Pulver, welche, bei abgehaltener Luft geglüht, unter Verlust von Schwefel in  $2\text{AgS}$ ,  $\text{PS}$  übergeht. **BERZELIUS.**

## Silber und Selen.

A. *Einfach-Selen-Silber.* — Findet sich in Verbindung mit etwas Selenblei natürlich. — Das Silber lässt sich leicht mit Selen zusammenschmelzen; es wird durch Selendämpfe, selenige Säure und Hydroselen geschwärzt; Hydroselen erzeugt mit Silbersalpeter einen schwarzen Niederschlag, der beim Trocknen dunkelgrau wird, und in der Rothglühhitze, ohne Selen zu entwickeln, zu einer silberweißen, etwas ductilen Kugel schmilzt. Diese verliert das Selen nicht vollständig bei noch so langem Erhitzen an der Luft, auch nicht beim Schmelzen mit Borax, Alkalien oder Eisen, welches letztere zu einer körnigen, dunkelgelbgrauen Verbindung aufgenommen wird. Es löst sich in kochender Salpetersäure als selenigsaures Silberoxyd, welches sich beim Erkalten krystallisch, beim Vermischen mit Wasser pulverig abscheidet. **BERZELIUS.**

Das natürliche Selen Silber findet sich in dünnen Platten mit den Durchgängen des Würfels; von 8,00 spec. Gew.; härter als Steinsalz; geschmeidig, doch weniger, als Schwefelsilber; undurchsichtig, stark glänzend, eisenschwarz, von gleichem Strich. — Gibt beim Schmelzen im Glaskolben ein geringes Sublimat von Selen und darüber von seleniger Säure. Schmilzt auf der Kohle in der äußern Lötrohrflamme ruhig, in der innern unter Schäumen, und glüht beim Erstarren wieder auf. Gibt auf der Kohle mit kohlen saurem Natron ein Metallkorn, welches sich beim Erkalten mit einer schwarzen Haut überzieht, aber bei Boraxzusatz zu reinem Silber wird, welches blank bleibt. Löst sich sehr schwer in verdünnter Salpetersäure, ziemlich leicht in rauchender. **G. ROSE (Pogg. 14, 471).**

	Künstlich.		BERZELIUS.		Natürlich.		G. ROSE.
Ag	108	79,97	78,16	18 Ag	1404	67,89	65,56
Se	40	27,08	26,84	Pb	104	5,08	4,91
				Fe			Spur
				14 Se	560	27,08	25,93
AgSe	148	100,00	100,00		2068	100,00	96,40

B. *Zweifach-Selen-Silber.* — Man erhitzt durch Hydroselen gefälltes Selensilber mit überschüssigem Selen, und entfernt den zu grossen Ueberschuss durch Erhitzen bei abgehaltener Luft. — Grau, etwas geschmeidig, unter der Rothglühhitze mit spiegelglatter Oberfläche schmelzbar. Verliert, bei abgehaltener Luft geglüht, kein Selen, bei Luftzutritt soviel, dass es zu A wird.

Berechnung nach **BERZELIUS.**

Ag	108	57,45
2 Se	80	42,55
AgSe <sup>2</sup>	188	100,00

**C. Selenigsaures Silberoxyd.** —  $\text{AgO}, \text{SeO}_2$ . — Selenige Säure fällt aus salpetersaurem Silberoxyd einfach-selenigsaures Silberoxyd als ein weißes Pulver. Dasselbe krystallisirt aus einer mit heissem Wasser verdünnten Auflösung in Salpetersäure in Nadeln. Wird nicht durch das Licht geschwärzt. Schmilzt beinahe so leicht, wie Hornsilber, zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten weiß und undurchsichtig, zerreiblich und von krystallischem Bruche wird. Entwickelt, heftiger gegläht, selenige Säure und Sauerstoffgas, und überzieht sich mit metallischem Silber. Löst sich sehr wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser, leicht in heisser Salpetersäure, daraus durch kaltes Wasser fällbar. **BERZELIUS.**

	<b>BERZELIUS.</b>		
$\text{AgO}$	116	67,44	67,29
$\text{SeO}_2$	56	32,56	32,71
$\text{AgO}, \text{SeO}_2$	172	100,00	100,00

**D. Selensaures Silberoxyd.** — Von der Krystallform des schwefelsauren. *Fig. 59.*  $a : a'' = 155^\circ 42'$ ;  $a : a' = 123^\circ 30'$ . **MITSCHERLICH.**

#### Silber und Iod.

**A. Iod-Silber.** — Findet sich natürlich. — Bildet sich beim Erhitzen beider Stoffe und auch als ein Niederschlag beim Vermischen eines aufgelösten Silbersalzes mit Hydriod oder einem wässrigem Iodmetall. — Blassgelb, bräunt sich am Lichte langsamer, als Chlorsilber; schmilzt bei schwachem Rothglühen zu einer rothen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten eine weiche Masse darstellt. **H. DAVY.** Die erstarrte Masse ist schmutziggelb, undurchsichtig und von körnigem Bruche. **BERZELIUS.** Von 5,0262 **KARSTEN**, 5,614 **P. BOULLAY** spec. Gewicht. Wird bei jedesmaligem Erhitzen dunkelgelb. Tränkt man Papier mit Silberlösung, dann mit verdünnter Iodkaliumlösung, so ertheilt das gefällte Iodsilber dem Papier eine blassgelbe Farbe, die bei jedesmaligem Erhitzen dunkel wird, und beim Erkalten, schon durch das Berühren mit dem kalten Finger, wieder blass. Eine Stelle des Papiers, mit Kali befeuchtet, wird weiß, und bleibt so beim Erhitzen; eben so mit Ammoniak, nur dass dieses allmählig wieder verdunstet, womit die dunkle Färbung beim Erhitzen wieder eintritt. **TALBOT** (*Phil. Mag. J.* 19, 358; auch *Pogg.* 46, 386). Der Versuch lässt sich noch besser auf Porcellan anstellen, da das Papier leicht anbrennt. **EDMANN** (*J. pr. Chem.* 14, 123). — Verflüchtigt sich vor dem Löthrohr mit grüner Flamme und weißem, stechenden Rauch, wobei nur wenig Silber auf der Kohle bleibt. — Liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Silber, Iodkalium und Sauerstoffgas. **H. DAVY.** — Bei Gegenwart von Wasser scheiden Zink und Eisen metallisches Silber ab; Antimon und Wismuth sind selbst beim Kochen ohne Wirkung; wässriges Kali oder Natron färben das Iodsilber unter unvollständiger Zersetzung bräunlich; kohlen-saures Kali und Natron verändern die Farbe nur wenig, und kohlen-saurer Baryt, Strontian, Kalk oder

**Bittererde**, so wie reiner **Strontian**, **Kalk** oder **Bittererde**, sind auf nassem Wege ohne Wirkung. — Wird in einem **Strom** von **Chlorgas** bei gewöhnlicher Temperatur weifs, unter **Aufnahme** von **Chlor**, und entwickelt dann bei gelindem Erwärmen das **Iod**. Hierbei liefern 234 Th. (1 At.) **Iodsilber** 142,5 bis 143,3 bis 145,5 Th. **Chlorsilber**. **BERZELIUS** (*Pogg.* 14, 558). — Wird durch erhitzte concentrirte **Salpetersäure** oder **Schwefelsäure** unter **Iodentwicklung** in **salpetersaures** oder **schwefelsaures Silberoxyd** verwandelt; **Wasserzusatz** stellt einen **Theil** des **Iodsilbers** wieder her. — **Verdünnte Salpetersäure** wirkt nicht ein; auch nicht **Phosphorsäure**. **BRANDES** (*Schw.* 31, 255). **Salpetersaure Quecksilberoxydlösung** löst **Iodsilber**. **PREUSS.** — **Wässriges Ammoniak** färbt das **Iodsilber** blasser und löst nach **H. ROSE** (*Pogg.* 31, 583) eine Spur auf. 1 Th. **Iodsilber** löst sich in 2510 Th. wässrigem **Ammoniak** von 0,96 spec. Gew. **MARTINI** (*Schw.* 36, 154). **Wasser** löst kein **Iodsilber**; concentrirtes **Iodkalium**, **Chlorkalium** oder **Chlornatrium** löst es ziemlich reichlich.

Ag	108	46,15
J	126	58,85
AgJ	234	100,00

Das natürliche **Iodsilber** aus **Mexico** ist geschmeidig, durchscheinend, perigran. **NÖGGERATH** (*Schw.* 51, 363). Es schmilzt sehr leicht vor dem **Löthrohr**, wird roth und färbt die Flamme violett. **DEL RIO** (*Schw.* 50, 494). vgl. **VAUGUELIN** (*Ann. Chim. Phys.* 29, 99; auch *Schw.* 45, 26).

**B. Iodsaures Silberoxyd.** — Man fällt **salpetersaure Silberlösung** durch **Iodsäure**, **GAY-LUSSAC**, oder durch **iodsaures Natron**, **RAMMELSBURG**. — **Weisser Niederschlag**. **GAY-LUSSAC**. **Krystallisirt** aus der **ammoniakalischen Lösung** in kleinen, lebhaft glänzenden **rectangulären Säulen**, frei von **Ammoniak**. **RAMMELSBURG** (*Pogg.* 44, 572). — **Zerfällt** beim Erhitzen in **Sauerstoffgas** und **Iodsilber**. **BENCKISER**, **RAMMELSBURG**. Wird durch wässrige **Salzsäure** in **Chlorsilber**, **Dreifachchlorid**, **Wasser** und **Chlorgas** zersetzt. **FILHOL**.  $\text{AgO}, \text{JO}^5 + 6\text{HCl} = \text{AgCl} + \text{JCl}_3 + 6\text{HO} + 2\text{Cl}$ . — Löst sich in **Ammoniak** zu einer **Flüssigkeit**, aus welcher **schweflige Säure** **Iodsilber** fällt. **GAY-LUSSAC** (*Gilt.* 49, 255). Löst sich sehr schwierig in **Salpetersäure**. **BENCKISER** (*Ann. Pharm.* 17, 255).

	BENCKI- SER.			Oder: AgJ	BENCKI- RAM- SER. MELSBURG.			
	AgO	116	41,18	40,57	234	82,98	82,17	83,84
JO <sup>5</sup>	168	58,87	59,43	60	48	17,02	17,88	16,16
AgO, JO <sup>5</sup>	282	100,00	100,00		282	100,00	100,00	100,00

**C. Ueberiodsaures Silberoxyd.** — a. Halb. — a. **Ein-  
fach-gewässert**. — Bleibt beim Behandeln des **dreifach-  
gewässerten Salzes** mit warmem **Wasser**, welches nichts davon auflöst, als eine **dunkelrothbraune Masse** von schön **rothem Pulver**, die beim Glühen in 17,25 Proc. **Sauerstoffgas**, 1,95 **Wasser** und 80,44 eines Gemenges von **Silber** und **Iod-**



silber zerfällt. —  $\beta$ . *Dreifach-gewässert*. — Man fällt salpetersaure Silberlösung durch die Lösung des halb-überiodsauren Natrons in verdünnter Salpetersäure, wäscht den blassgrün-gelben Niederschlag mit Salpetersäure-haltendem Wasser, und löst ihn dann in warmer verdünnter Salpetersäure, aus welcher das Salz beim Erkalten in glänzenden strohgelben Krystallen anschießt. — Es zerfällt beim Erhitzen in 16,66 Proc. Sauerstoffgas, 6,17 Wasser und 77,50 eines Gemenges von Iodsilber und Silber. — Sowohl  $\alpha$  als  $\beta$  lösen sich in warmer Salpetersäure; lässt man diese erkalten, so schießt gelbes Salz  $\beta$  an; dampft man aber die Lösung ab, so entzieht die Salpetersäure die Hälfte des Silberoxyds und lässt einfachsaures Salz  $b$  anschießen. AMMERMÜLLER u. MAGNUS.

AMMERMÜLLER u. MAGNUS.				AMMERMÜLLER u. MAGNUS.			
$\alpha$				$\beta$			
2AgO	282	54,85		2AgO	232	52,61	
JO <sup>7</sup>	182	43,02		JO <sup>5</sup>	182	41,27	
HO	9	2,13	1,95	3HO	27	6,12	6,17
2AgO, JO <sup>7</sup> + Aq 433 100,00				+ 3Aq 441 100,00			

b. *Einfach*. — Man dampft die Lösung des Salzes  $\alpha$ ,  $\beta$  in warmer Salpetersäure in der Wärme ab. Hierbei schießt das Salz schon in der Wärme in wasserfreien pomeranzengelben Krystallen an. Dieselben zerfallen beim Erhitzen in Sauerstoffgas und Iodsilber. Unter kaltem Wasser, welches die Hälfte der Säure ohne alles Silberoxyd aufnimmt, zerfallen sie in ein strohgelbes Pulver des dreifach-gewässerten halbsauren Salzes, und unter warmem Wasser werden sie zu dem rothen einfach-gewässerten Salze  $\alpha$ ,  $\alpha$ . — Sowohl das einfach- als das halb-saure Salz liefert beim Kochen mit Wasser oder Salpetersäure Spuren von iodsauerm Silberoxyd, durch seine weiße Farbe und schwierige Löslichkeit leicht erkennbar. AMMERMÜLLER u. MAGNUS (Pogg. 28, 516).

				AMMERMÜLLER u. MAGNUS.			
				Oder:			
AgO	116	88,92		AgJ	284	78,52	78,58
JO <sup>7</sup>	182	61,08		80	64	21,48	21,25
AgO, JO <sup>7</sup> 298 100,00				298 100,00 99,83			

#### Silber und Brom.

A. *Brom-Silber*. — Findet sich natürlich. — 1. Salpetersaure Silberlösung gibt mit wässrigem Hydrobrom oder Bromkalium einen gelbweissen Niederschlag. BALARD. — Derselbe Niederschlag wird durch Brom erhalten. — Fügt man zu einem wässrigen Gemisch von Hydrobrom und Salzsäure in kleinen Antheilen Silberlösung, so fällt zuerst Bromsilber nieder, sich im Lichte rein grau färbend, und erst zuletzt Chlorsilber, welches im Licht violette Farbe annimmt. BERTHIER (Ann. Chim. Phys. 77, 417)

Der im Schatten getrocknete Niederschlag ist gelb, BALARD, von 6,3534 spec. Gew. KARSTEN, und schmilzt beim Erhitzen zu einer röthlichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelben, durchscheinenden, hornähnlichen Masse

erstarrt. **BALARD.** Krystallisirt aus der Lösung in wässrigem Hydrobrom in Oktaedern. **LÖWIG.**

	<b>BALARD.</b>		<b>LÖWIG.</b>	
Ag	108	57,04	58,9	58,95
Br	78,4	42,06	41,1	41,05
AgBr	186,4	100,00	100,0	100,00

Der Niederschlag schwärzt sich, im feuchten Zustande dem Lichte dargeboten, jedoch langsamer als Chlorsilber. **BALARD.** Er wird dabei nicht violett, wie das Chlorsilber, sondern rein grau. **BERTHIER.** — Das Bromsilber lässt bei starkem Glühen mit kohlensaurem Natron Silber und Bromnatrium; aber bei schwächerem schmilzt es damit zu einer trüben Masse zusammen, aus welcher sich das unveränderte kohlensaure Natron durch Wasser ausziehen lässt. **BERZELIUS (Lehrbuch).** — Es gibt mit Zink und verdünnter Schwefelsäure Silber. **BALARD.** — Es wird durch Chlor in der Wärme viel langsamer in Chlorsilber verwandelt, als Iodsilber. **BERZELIUS (Pogg. 14, 565).** Ist es in Wasser vertheilt, so wird es durch Chlor sogleich zersetzt. **BERTHIER.** — Wässrige unterchlorige Säure bildet Chlorsilber und bromsaures Silberoxyd unter Entwicklung von Brom und Chlor. **BALARD.** — Kochendes Vitriolöl entwickelt aus dem Bromsilber einige Bromdämpfe; kochende Salpetersäure ist ohne Wirkung. **BALARD.** — Salpetersaure Quecksilberoxydlösung nimmt Bromsilber auf. **WACKENRODER.** — Das Bromsilber löst sich in concentrirtem Hydrobrom und in concentrirter Salzsäure. **LÖWIG.** — Es löst sich kaum in verdünntem, leicht in concentrirtem Ammoniak. — Es löst sich auch ein wenig in der concentrirten Lösung des Bromkaliums oder Bromnatriums. **LÖWIG.** — Es löst sich in heisser Salmiaklösung, sehr wenig in wässrigem kohlen-, schwefel- oder bernstein-sauren Ammoniak, am wenigsten in salpetersaurem. **WITTSTEIN.**

**Natürliches Bromsilber.** — Das von Plateros in Mexico, mit viel arsensaurem und kohlensaurem Bleioxyd gemengt, ist gelblich olivengrün, von 5,8 bis 6,0% spec. Gew., und in Würfeln und Oktaedern krystallisirt. Sein hellgrünes Pulver wird im Lichte grau. — Das Erz von Chanaveillo in Chili ist ein Gemisch von Bromsilber und Chlorsilber, mit noch andern Mineralien gemengt. **BERTHIER (Ann. Chim. Phys. 77, 417; 79, 164).**

**B. Wässriges Hydrobrom-Bromsilber, oder saures Hydrobrom-Silberoxyd.** — 1 At. concentrirtes Hydrobrom löst beinahe 1 At. Bromsilber, welches beim Verdunsten herauskrystallisirt und durch Verdünnung mit Wasser gefällt wird. **LÖWIG.**

**C. Unterbromigsaures Silberoxyd.** — Silberoxyd liefert mit wässrigem Brom Bromsilber und wässriges unterbromigsaures Silberoxyd, welches leicht in Bromsilber und bromsaures Silberoxyd zerfällt. **BALARD.**

**D. Bromsaures Silberoxyd.** — Freie Bromsäure und bromsaures Kali fallen aus salpetersaurer Silberlösung ein

weisses, sich am Lichte sehr wenig schwärzendes Pulver. BALARD. Es wird am Lichte bald grau. RAMMELSBERG. Es zerfällt beim Erhitzen unter Aufbrausen in Sauerstoffgas und Bromsilber, LÖWIG; bei raschem Erhitzen unter feuriger Verpuffung, Verflüchtigung eines Theils des Bromsilbers in Gestalt eines gelben Dampfes, und Entwicklung eines schwachen Bromgeruchs. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 94). Verpufft auf glühenden Kohlen wie Salpeter. LÖWIG. Wird durch Digestion mit Salzsäure in Chlorsilber verwandelt. RAMMELSBERG. — Löst sich nicht in Wasser und Salpetersäure, dagegen in Ammoniak. LÖWIG. Löst sich wenig in Wasser. RAMMELSBERG.

			RAMMELSBERG.
AgO	116	49,49	49,73
BrO <sup>s</sup>	116,4	50,51	50,27
AgO, BrO <sup>s</sup>	232,4	100,00	100,00

### Silber und Chlor.

#### A. Halb-Chlorsilber? — Schwarzes Chlorsilber. — Bildung.

1. Durch Fällung erhaltenes weisses Chlorsilber färbt sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit im Lichte unter Chlorentwicklung violett, dann braungrau, zuletzt schwarz. — Setzt man das weisse Chlorsilber unter Wasser in einer verschlossenen Flasche dem Sonnenlichte aus, so bemerkt man nach 24 Stunden starken Chlorgeruch; lässt man das Chlor aus dem Wasser verdunsten, so theilt sich ihm bei weiterem Einwirken des Lichts wieder frisches mit. So dauert dieses Freiwerden von Chlor aus dem Chlorsilber im Lichte mehrere Monate fort, immer schwächer, und zuletzt bemerkt man statt des Chlors nur noch Salzsäure im Wasser, welche sich aus dem Chlor (unter Sauerstoffgasentwicklung) gebildet hat. Doch bleiben die innersten Theile des weissen Chlorsilbers unverändert. WETZLAR (*Schr.* 52, 466). Auch TRÉNARD und FISCHER bemerkten diese Chlorentwicklung. Nach SCHNELZ und BUCHOLZ wird bei dieser Schwärzung Salzsäure frei; eben so nach BERTHOLLER (*Stat. chim.* 1, 195) und zwar ohne alles Sauerstoffgas. — Die Schwärzung im Lichte erfolgt nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit, und daher nicht im Vacuum über Vitriolöl; auch Bedeckung mit Weingeist schützt das weisse Chlorsilber wenigstens auf längere Zeit vor Schwärzung. SERENOK (*Pogg.* 9, 179). — Die Schwärzung erfolgt langsamer unter Wasser, welches Chlorkalium oder Chlornatrium gelöst enthält, als unter reinem. WETZLAR. — Das weisse Chlorsilber schwärzt sich im Lichte nicht unter Salpetersäure, SCHNELZ; es schwärzt sich auch unter Salpetersäure oder Salzsäure, aber nicht unter wässrigem Chlor und unter schwefelsaurem Eisenoxyd. WETZLAR. Unter Salpetersäure von 1,23 spec. Gew. wird es erst in 2 Tagen blassviolett, im Sonnenlicht in 1 Stunde dunkelviolett; unter Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. bleibt es im Tageslicht weiss, und färbt sich im Sonnenlicht in 1 Stunde sehr blassviolett, was in 4 Stunden nicht zunimmt. WITTEKIN (*Repert.* 63, 220). — Fällt man eine mit schwefel- oder essig-saurem Eisenoxyd gemischte Silberlösung durch Kochsalz, so schwärzt sich der Niederschlag im Lichte in 2 Stunden nicht, erhält aber in einigen Tagen einige graue Färbung. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 20, 365). — Wenn dem gefällten Chlorsilber eine Spur Kalomel beigelegt ist, so schwärzt es sich nicht im Lichte. H. ROSK. — 2. Das Silber entzieht der wässrigen Lösung von Anderthalbchlor-eisen, Einfachchlorkupfer oder Einfachchlorquecksilber bei

nicht zu langer Berührung nur soviel Chlor, dass schwarzes Chlorsilber entsteht, wobei Einfachchloreisen, Halbchlorkupfer oder Halbchlorquecksilber gebildet wird. WETZLAR. — Die Lösung eines dieser 3 Chlormetalle gibt auf Silber sogleich einen schwarzen Flecken. Hierauf gründet sich SMITHSON'S Verfahren, ein wässriges Chlormetall zu erkennen, sofern es bei Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxyd oder Kupferoxyd blankes Silber schwärzt. — Ein Silberlöflöl läuft nur dann beim Befeuchten mit Salmlaklösung schwarz an, wenn er Kupfer hält, oder wenn sich ein Kupferstück in der Flüssigkeit befindet; denn es muss zuerst Einfachchlorkupfer erzeugt werden. WETZLAR. Diesen Erfahrungen entgegen gibt SCHAFFHAUTL (*Ann. Pharm.* 44, 37) an, dass feinvertheiltes Silber auf wässriges Anderthalbchloreisen keine Wirkung äussert. — Um hiernach das schwarze Chlorsilber möglichst rein zu erhalten, übergießt man Blattsilber mit wässrigem Anderthalbchloreisen oder Einfachchlorkupfer. Das Blattsilber zerfällt sogleich in Flittern, hierauf in ein braunschwarzes Pulver, welches gewaschen wird. Durch Eisenvitriol gefälltes pulvriges Silber eignet sich minder gut, weil es zusammenbackt, daher es länger mit der Eisen- oder Kupfer-Lösung zusammen gelassen werden muss, und dadurch zum Theil in weisses Chlorsilber übergeht, welches mit dem schwarzen ein braunes Gemenge liefert. WETZLAR. — A. VOGEL erhielt mit Blattsilber und Aetzsublimatlösung ein *weisses* pulvriges Gemenge von Chlorsilber und Kalomel. — 3. Aus Silberoxydul und seinen Salzen lässt sich durch Salzsäure schwarzes Chlorsilber darstellen. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 80, 3). — Das aus dem citronensauren Salze durch Kalt gefällte Silberoxydul gibt mit Salzsäure einen braunen Körper. — Wässriges citronensaures Silberoxydul gibt mit Salzsäure denselben braunen Niederschlag. WÖHLER. Nach (1 u. 2) schwarz; nach (3) braun, und unter dem Polirstahl Metallglanz annehmend. WÖHLER.

Die Verbindung (3), bis zum Schmelzpunkte des Einfachchlorsilbers erhitzt, backt zusammen, und wird zu einem gelben Gemenge von Silber und Einfachchlorsilber. WÖHLER. — Wässriges Ammoniak zieht aus (1, 2 u. 3) Einfachchlorsilber aus, und lässt ein schwarzes Pulver von metallischem Silber, in Salpetersäure unter Aufbrausen löslich. SCHEELÉ, WETZLAR, DULK, WÖHLER. Wie Ammoniak wirkt kochende concentrirte Salzsäure oder kochende Kochsalzlösung. WETZLAR. Nach BERTHOLLET löst sich das schwarze Chlorsilber völlig in Ammoniak. — Unter Salpetersäure behält das Halbchlorsilber seine schwarze Farbe, A. VOGEL (*Geb.* 72, 286), und selbst an warme concentrirte tritt es kein Silber ab, ein Beweis, dass kein freies Silber vorhanden ist. WETZLAR. Erwärmte Salpetersäure nimmt von (2) etwas Silber auf, und lässt einen braunrothen, fast gänzlich in Ammoniak löslichen Rückstand. DULK (*J. pr. Chem.* 3, 282). — Unter wässrigem Chlor, Anderthalbchloreisen oder Einfachchlorkupfer (nicht unter schwefelsaurem Eisenoxyd) verwandelt sich (1 u. 2) in weisses Chlorsilber, wobei Einfachchloreisen oder Halbchlorkupfer entsteht, WETZLAR.

**B. Einfach-Chlorsilber.** — Hornsilber, *Luna cornea*. — Findet sich in der Natur als Hornsilber. — Bildung. 1. Silber verwandelt

sich im Chlorgase und im wässrigen Chlor langsam in Hornsilber, ohne jedoch in ersterem Feuerentwicklung zu zeigen. — 2. Salzsaures Gas (auch völlig trocknes), über glühendes Silber geleitet, liefert Wasserstoffgas und Chlorsilber; umgekehrt zersetzt sich glühendes Chlorsilber in einem Strom von Wasserstoffgas in salzsaures Gas und Silber. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 54, 260; auch *J. pr. Chem.* 9, 155). Die Umwandlung des Silbers in Chlorsilber erfolgt nur oberflächlich, weil das Chlorsilber das übrige Silber einhüllt. Ist das Silber mit Alaunerde umgeben, in welche sich das geschmolzene Chlorsilber zieht, so wird mehr Silber in Chlorsilber verwandelt; ist die Alaunerde mit Kochsalz gemengt, welches mit dem Chlorsilber eine leichtflüssige Verbindung bildet, so wird das Silberblech vollständig in Chlorsilber verwandelt. Leitet man in die Muffel, unter welcher Silber schmilzt, salzsaures Gas, so nimmt das Silber allmählig ab, weil Chlorsilber verdampft. Glüht daher Silber in einem Gemenge von Ziegelmehl und Kochsalz, und lässt die Porosität des Tiegels das Eindringen der Wasserdämpfe zu, welche durch das Verbrennen des Brennmateriels erzeugt werden, so wird das Kochsalz durch die Kieselerde in kieselsaures Natron und Salzsäure zersetzt (I, 767), welche das Silber in Chlorsilber verwandelt, welches dann mit dem übrigen Chlornatrium zusammenschmilzt. Hierauf gründet sich die amerikanische Scheidung des Silbers vom Golde durch Cimentation. s. Gold. Kieselerde wirkt wie Ziegelmehl, doch weniger gut, weil sich die Masse mehr verglast. Glüht man dagegen Silber mit Ziegelmehl und Kochsalz in einer Porcellanröhre, so bleibt es unverändert, auch wenn man einen Strom trockner Luft hindurchleitet. Auch bei stündigem Rothglühen mit Kochsalz unter der Muffel verändert sich das Silber nicht. BOUSSINGAULT. — 3. Unter wässriger Salzsäure verwandelt sich das Silber unter Wasserstoffgasentwicklung oberflächlich in Chlorsilber, von welchem sich ein geringer Theil löst. PROUST. — Bei Luftzutritt löst sich das Silber in Salzsäure von 1,2 spec. Gew. in 8 Tagen zu einer Flüssigkeit, aus welcher Wasser Chlorsilber fällt. FISCHER (*Schw.* 51, 193). Hier tritt der Sauerstoff der Luft an den Wasserstoff der Salzsäure. — Auch wenn die Salzsäure Stoffe enthält, welche ihren Sauerstoff leicht abgeben, wie Arsensäure, oder Braunstein, so verwandelt sich das Silber leicht in Chlorsilber. SCHEELE (*Opusc.* 1, 169). Eben so wirkt Zusatz von Kupfervitriol oder Einfachchlorkupfer zur Salzsäure. SONNESCHMIDT, KARSTEN. — Unter Kochsalzlösung verwandelt sich bei Luftzutritt Blattsilber oder Silberpulver unter gleichzeitiger Bildung von Natron durch den Sauerstoff der Luft in Chlorsilber, welches sich dann in der Kochsalzlösung auflöst. WETZLAR (*Schw.* 53, 473). Plaster eines untergegangenen spanischen Schiffes, nach Jahren aus dem Seewasser heraufgebracht, zeigten sich in Chlorsilber verwandelt. PROUST. — 4. In unterchlorigsaurem Gase, in wässriger unterchloriger Säure und ihren Salzen verwandelt sich feinvertheiltes Silber unter Sauerstoffgasentwicklung in Chlorsilber. DALARD. — 5. Silberoxyd zersetzt sich mit Salzsäure in Chlorsilber und Wasser. — Mit kochendem wässrigen Chlorkalium oder Chlornatrium bildet es Chlorsilber und wässriges Alkali, welches nur eine Spur Chlorsilber und Silberoxyd hält. WETZLAR (*Schw.* 53, 100). — 6. Alle Silberoxydsalze,

auch die unlöslichen, wie kohlensaures, phosphorsaures, chromsaures und kleeaures Silberoxyd, werden durch wässrige Salzsäure und wässrige Chlormetalle in Chlorsilber verwandelt. — 7. Auch Chlor fällt aus den Silberlösungen Chlorsilber, doch meistens unter gleichzeitiger Bildung von unterchlorigsaurem Silberoxyd, welches bald in Chlorsilber und chlorsaures Silberoxyd zerfällt. — 8. Schwefelsilber verwandelt sich, in Chlorgas erhitzt, langsam in Chlorsilber. Hierbei liefern 124 Th. (1 At.) Schwefelsilber 143,3 bis 144,3 Chlorsilber. BERZELIUS. — Beim Rösten mit Kochsalz liefert es Chlorsilber und schwefelsaures Natron. — Mit wässrigem Einfachchlorkupfer bildet es, nur, wenn Kochsalz beigemischt ist, Chlorsilber und Halbschlorkupfer, welches im Kochsalz gelöst bleibt. u. s. w. (III, 607). — 9. Erwärmtes Iodsilber und Bromsilber (dieses sehr langsam) wird in Chlorgas zu Chlorsilber. 234 Th. (1 At.) Iodsilber geben 142,5 bis 143,3 bis 145,5 Chlorsilber. BERZELIUS (Pogg. 14, 558).

**Darstellung.** Man schlägt salpetersaures Silberoxyd durch Salzsäure oder Kochsalz nieder, wäscht und trocknet, alles bei abgehaltenem Lichte.

**Eigenschaften.** Das natürliche ist nach Fig. 1, 2, 3, 4 und 5 krystallisirt, geschmeidig und biegsam, von 5,55 spec. Gewicht, grauweiß, fettig-demantglänzend und durchscheinend. Aus der Lösung in wässrigem Ammoniak oder Salzsäure krystallisirt das Hornsilber ebenfalls in Oktaedern; das aus einem aufgelösten Silbersalze durch Salzsäure gefällte erscheint als ein weißer, käsiger Niederschlag. Nach dem Schmelzen erkaltet, gesteht das Hornsilber, unter beträchtlicher Ausdehnung, PERSOZ (*Chim. molec. 249*), zu einer farblosen, durchsichtigen, das Licht stark brechenden, hornähnlichen Masse, die vom Nagel Eindrücke annimmt. Vor dem Schmelzen von 5,501 (nach der Schwärzung an der Sonne 5,5671) KARSTEN spec. Gew., nach dem Schmelzen und Erstarren von 5,4548 PROUST, 5,4582 KARSTEN, 5,548 P. BOULLAY. — Schmilzt bei 260°, sich zuvor gelb färbend, zu einer durchsichtigen, pomeranzengelben, in die Poren irdener Schmelztiegel dringenden Flüssigkeit, und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unzersetzt.

BERG-									
MAN, BUCH-									
VAL. ROSK. OLZ.									
WEN- ZEL. ROSK. OLZ.									
MA- RIGNAC. früher später									
URE. RIGNAC. früher später									
Ag 108 75,314 75,524 75,34 75,34 75,33 75,33 75,18 75									
Cl 35,4 24,686 24,476 24,66 24,66 24,67 24,67 24,69 25									
AgCl 143,4 100,000 100,000 100,00 100,00 100,00 100,00 100,00 100									
Oder: BERZELIUS. MAR- VAL. ZA- BUCH- CHR- KIR-									
LIUS. CRT. PROUST. ROSK. BOADA. OLZ. NEVIX. WAN.									
AgO 80,803 80,85 82 82,26 82,3 82,5 83 83,46									
Cl—O 19,097 19,05 18 17,74 17,7 17,5 17 18,54									
100,000 100,00 100 100,00 100,0 100,0 100 100,00									

violett und schwarz. vgl. (III, 616). — 2. Auf der Kohle vor dem Löthrohr liefert es Metall unter Entwicklung von Salzsäuregeruch. Bei Zusatz von Kupferoxyd färbt sich die Flamme blau. — 3. In einem Strom von Kohlenoxydgas geglüht, zersetzt es sich rasch in Phosgengas und Silber. GÖBEL (*J. pr. Chem.* 6, 898).  $\text{AgCl} + \text{CO} = \text{Ag} + \text{CO}, \text{Cl}$ . — Beim Glühen mit reiner Kohle wird es nicht zersetzt (I, 766, unten). — 4. Mit Phosphor liefert es beim Erhitzen Chlorphosphor und Silber, dem noch viel Chlorsilber beigemischt bleibt. H. ROSE (*Pogg.* 27, 117). Durch Phosphorwasserstoffgas wird es bei mäßiger Wärme sehr leicht in Salzsäure, Phosphor und Silber zersetzt. H. ROSE (*Pogg.* 24, 834). — 5. Im frischgefällten Zustande mit wässrigen schwefligsauren Alkalien gekocht, wird es ziemlich rasch zu Metall reducirt, welches jedoch, wenn es rein werden soll, noch mit Ammoniak zu waschen ist. BERTHIER (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 82). Kalte wässrige schweflige Säure wirkt nicht ein; warme färbt das Chlorsilber hellgrau. A. VOGEL. — 6. Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer und Quecksilber scheiden, mit Hornsilber und Wasser bewegt, unter Wärmeentwicklung das Silber ab, besonders leicht bei überschüssiger Salzsäure und in der Wärme. Zink und Eisen wirken an der Luft schon trocken ein, sofern die Luft Feuchtigkeit abgibt, daher die Zersetzung im luftleeren Raume oder unter Weingelst oder Aether nicht statt findet. Bei den übrigen Metallen ist Wasser nöthig; von diesen wirken Kadmium, Blei und Arsen am schnellsten; Antimon, Kupfer und Quecksilber wirken langsam, und Zinn und Wismuth am langsamsten. FISCHER (*Gibb.* 43, 280; 72, 300; *Pogg.* 6, 43). — Nur Zink und Eisen zersetzen das unter Wasser befindliche Chlorsilber bei gewöhnlicher Temperatur. Zinn, Blei, Kupfer, Wismuth und Antimon thun es nur bei Gegenwart von Quecksilber, welches das Silber aufnimmt, oder bei Gegenwart freier Salzsäure. KARSTEN. — Zur Zersetzung des Hornsilbers durch Quecksilber ist Gegenwart von Kochsalz nöthig. SONNENSCHEIDT (*Ann. Chim. Phys.* 51, 349). — 7. Beim Erhitzen mit Zinnober erhält man Schwefelsilber und sublimirtes Einfachchlorquecksilber. WENZEL (*Verwandtsch.* 452). — Wässriger Eisenvitriol wirkt nicht zersetzend. KRIE (*Schw.* 53, 166), WETZLAR (*Schw.* 51, 373). — 8. Durch Schmelzen mit Kali- oder Natron-Hydrat, mit kohlen-saurem Kali oder Natron oder mit Kalk erhält man unter Entwicklung von Sauerstoffgas und Wasser oder Kohlen-säure Chloralkalimetall und Silber. — Wässriges Kali von wenigstens 1,25 spec. Gew. zersetzt das frischgefällte, noch feuchte Chlorsilber schnell und vollständig in wässriges Chloralkalium und reines Silberoxyd, nach dem Auswaschen völlig in Salpetersäure löslich. Kalte oder verdünnte Kalilauge wirkt nicht ein; ist das Chlorsilber einmal getrocknet, so wird es auch bei langem Kochen mit concentrirter Lauge nur unvollkommen zersetzt. GREGORY (*Phil. Mag.* J. 23, 284). vgl. WETZLAR (*Schw.* 53, 99). — Wässriges kohlen-saures Kali zersetzt das Chlorsilber. THOMSON. Es schwärzt es beim Kochen, wie es scheint, durch Bildung von Halbchlorsilber. — 9. Kaltes Vitriolöl zersetzt nicht das Chlorsilber; siedendes langsam, unter Entwicklung von Salzsäure und

**Bildung von schwefelsaurem Silberoxyd**; auch löst sich ein Theil des Hornsilbers unzersetzt in heissem Vitriolöl und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. A. VOEGL.

Das Chlorsilber löst sich etwas in concentrirtem Hydrobrom, LÖWIG; — in concentrirter Salzsäure; auch ein wenig in heissem, mit Salzsäure versetztem Weingeist, beim Erkalten zum Theil niederfallend, ERDMANN (*J. pr. Chem.* 19, 841); — leicht, BRETT, schwierig, WITTSTEIN, in Salmiaklösung, nicht in andern Ammoniaksalzen; — wenig in concentrirtem Chlorkalium, Chlornatrium und einigen andern wässrigen Chlormetallen; — reichlich in wässrigen unterschwefligsauren Alkalien (zu Chloralkalimetall und unterschwefligsaurem Silberoxyd-Alkali), HERSCHEL; — reichlich in, auch sehr verdünntem Ammoniak (*s. Chlorsilberammoniak*); — in wässriger salpetersaurer Quecksilberoxydlösung, daraus leicht durch Salzsäure, Salmiak oder Kochsalz, unvollkommen durch salpetersaures Silberoxyd, nicht durch Salpetersäure fällbar, WACKENRODER (*Ann. Pharm.* 41, 317). In andern Flüssigkeiten ist das Chlorsilber unlöslich. — Das schmelzende Chlorsilber vermag sehr wenig Chlorgas zu absorbiren, was sich beim Erkalten leicht wieder entwickelt. BERZELIUS. — Es absorhirt nicht die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure. H. BOSE.

**Pulver zur kalten Versilberung** von Kupfer und Messing: a. 1 Th. gefälltes Chlorsilber, 2 Alaun, 8 Kochsalz und 6 Weinstein. — b. 1 Th. Chlorsilber, 1 geschlämmte Kreide, etwas über 1 Kochsalz und 3 Pottasche. — c. 1 Th. Silber, durch Kupfer gefällt, 4 Kochsalz, 4 Salmiak und  $\frac{1}{4}$  Aetzsublimat; Alles mit Wasser zu einem Teige gemacht. — Man reinigt die Oberfläche des zu versilbernden Metalls durch Kochen mit Wasser, Alaun und Weinstein, Glühen und Poliren; oder durch Reiben mit Tripel; benetzt die Oberfläche mit Salzwasser, reibt eines dieser Pulver ein, wäscht, und trocknet mit einem zarten wollenen Lappen.

**C. Wässriges salzsaures Chlorsilber oder saures salzsaures Silberoxyd.** — Das Chlorsilber löst sich ziemlich reichlich in concentrirter Salzsäure. Dieselbe Lösung entsteht beim Einwirken concentrirter Salzsäure auf metallisches Silber bei Luftzutritt (III, 618, 3). — Die Lösung liefert beim Verdunsten Oktaeder von Chlorsilber; sie wird durch Wasser fast vollständig unter milchiger Trübung gefällt. — Auch ziemlich verdünnte Salzsäure vermag etwas Chlorsilber zu lösen: die Lösung von 1 Th. salpetersaurem Silberoxyd in 15000 Th. Wasser trübt sich durch wenig Salzsäure und klärt sich wieder durch mehr, wird aber noch durch Hydrothion gefällt, selbst wenn 7500 Th. Salzsäure zugefügt wurden. REINSCH (*J. pr. Chem.* 18, 183).

**D. Unterchlorigsaures Silberoxyd.** — In Wasser vertheiltes Silberoxyd, mit durchgeleitetem Chlorgas geschüttelt, bildet unter Wärmeentwicklung Chlorsilber, Silberhyperoxyd und eine Flüssigkeit von sehr bleichender Kraft, welche sich aber in einigen Augenblicken trübt, und unter Absatz von Chlorsilber in eine nicht mehr bleichende Lösung von chlor-saurem Silberoxyd verwandelt. Weiter hindurchgeleitetes Chlor fällt aus der bleichenden Flüssigkeit Chlorsilber, wäh-



read unterchlorige Säure nebst Chlorsäure gelöst bleibt. Zur bleichenden Flüssigkeit gefügtes Alkali fällt unter Sauerstoffgasentwicklung ein Gemenge von Chlorsilber und Silberhyperoxyd. — Aehnlich verhält sich das Chlor gegen wässriges chloresaures, salpetersaures oder essigsäures Silberoxyd, bei welchem die Säure des Silbersalzes frei wird. BALARD (*Ann. Chim. Phys.* 57, 241).

**E. Chlorigsaures Silberoxyd.** — Man fällt salpetersaure Silberlösung durch ein chlorigsaures Alkali, welches einen kleinen Ueberschuss von Alkali hält, kocht den Niederschlag mit Wasser aus, filtrirt heiss, und kühlt zum Krystallisiren ab. Wäre bei der Fällung auch nur eine Spur chlorige Säure vorherrschend, so würde sie die Zersetzung in Chlorsilber und chloresaures Silberoxyd bewirken.  $3(\text{AgO}, \text{ClO}^3) = \text{AgCl} + 2(\text{AgO}, \text{ClO}^5)$ . — Gelbe Krystallschuppen. — Das getrocknete Salz verpufft schon beim Erwärmen auf  $105^\circ$ , oder beim Berühren mit concentrirter Salzsäure. Es liefert mit verdünnter Salzsäure 81,53 Proc. Chlorsilber. Es entzündet den Schwefel, mit welchem es mittelst eines Glasstabes gemengt wird. Wird nicht zersetzt beim Kochen unter Wasser. MILLON (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 329).

	Krystallisirt.		MILLON.
AgO	116	66,13	65,66
ClO <sup>3</sup>	59,4	38,87	
AgO, ClO <sup>3</sup>	175,4	100,00	

**F. Chloresaures Silberoxyd.** — 1. Man leitet durch in Wasser vertheiltes Silberoxyd Chlorgas, bis sich Sauerstoffgasblasen entwickeln, filtrirt vom Chlorsilber ab, und verdunstet zum Krystallisiren. CHENEVIX. Anfangs hält das Filtrat unterchlorigsaures Silberoxyd, s. oben. — 2. Man löst Silberoxyd in wässriger Chlorsäure, was unter Wärmeentwicklung erfolgt. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 95, 124). — Weisse, undurchsichtige 4seitige Säulen mit schiefen Endflächen, vom Geschmack des salpetersauren Silberoxyds. VAUQUELIN. — Das Salz entwickelt bei geringer Erhitzung unter Aufbrausen Sauerstoffgas, und wird zu Chlorsilber. CHENEVIX. Mit Schwefel gemengt, detonirt es bei dem geringsten Drucke aufs Heftigste, CHENEVIX; auf glühenden Kohlen verpufft es mit lebhaftem Lichte zu Chlorsilber, VAUQUELIN; Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure zersetzen es in Chlorsilber und sich entwickelndes Sauerstoffgas, CHENEVIX. Chlor schlägt aus der Lösung dieses Salzes unter Sauerstoffgasentwicklung Chlorsilber nieder, während Chlorsäure gelöst bleibt. — Das Salz ist in 10 bis 12 Th. kaltem, VAUQUELIN, in 8 bis 10 Th. kaltem, in 2 heissem Wasser und wenig in Weingeist löslich. CHENEVIX.

**G. Ueberchlorsaures Silberoxyd.** — Die Lösung des Silberoxyds in der wässrigen Säure liefert beim Verdunsten in der Darre keine Krystalle, sondern ein weisses Pulver. Dieses schmilzt bei ziemlich starkem Erhitzen unter Bildung von nur wenig Chlorsilber, und erstarrt beim Erkalten kry-

stallisch. Etwas unter der Rothglühhitze zersetzt es sich plötzlich. Seine wässrige Lösung bräunt sich im Lichte; damit getränktes Papier, nach dem Trocknen nur auf 200° erhitzt, verpufft heftig. Es zerfließt an der Luft und löst sich auch in starkem Weingeist. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 307).

#### H. Chlorsilber-Iod. — (III, 613, oben).

#### Silber und Fluor.

A. *Fluor-Silber*. — Man dampft die Lösung des reinen oder kohlen-sauren Silberoxyds in wässriger Flusssäure zur Trockne ab. Auf metallisches Silber wirkt die Flusssäure nicht ein. — Nicht krystallisirbar, wie Hornsilber schmelzend, GAY-LUSSAC u. THÉNARD; beim Erkalten zu einer grauschwarzen, glänzenden, klingenden, ein wenig dehnbaren Masse von blättrig-strahligem Bruche gestehend, UNVERDORBEN (*N. Tr.* 9, 1, 34). Entwickelt bei längerem Glühen an der Luft (durch deren Wasser) Flusssäure und Sauerstoffgas und überzieht sich mit Silber; liefert, durch Salzsäure zersetzt, 112,58 Procent Chlorsilber; zerfließt an der Luft. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 11, 121; *Pogg.* 1, 35). — Die wässrige Lösung schmeckt stark metallisch, schwärzt die Haut, und wird durch Salzsäure und fixe Alkalien gefällt. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

Durch wiederholtes Abdampfen und Auflösen des wässrigen Fluorsilbers erhielt UNVERDORBEN eine nicht mehr in Wasser lösliche, sich in kleinen zarten Blättchen absetzende, im feuchten Zustande metallglänzende, goldfarbige, nach dem Trocknen gelbe, flimmernde Materie, die durch den Strich wieder die Farbe und den Glanz des Goldes erhielt. Basische Verbindung?

#### Silber und Stickstoff.

A. *Salpetrigsaures Silberoxyd*. — a. *Basisch?* — Zuerst von PROUST erhalten, der es als salpetersaures Silberoxyd betrachtete. Andererseits von HESS für Stickoxyd-Silberoxyd erklärt. — 1. Wässriges salpetersaures Silberoxyd, mehrere Stunden lang mit Silberpulver gekocht, löst unter Stickoxydentwicklung Silber zu einer hellgelben Flüssigkeit auf, welche, bis zu einem spec. Gew. von mehr als 2,4 abgedampft und einige Tage abgekühlt, beim Ausgießen in ein anderes Gefäß plötzlich zu einer Krystallmasse erstarrt. Beim Behandeln derselben mit Wasser bleibt das Salz als gelbes Pulver ungelöst. Auch fällt kaltes Wasser oder Weingeist aus der gelben Lösung dieses Pulver. PROUST. — 2. Man fällt wässriges schwefelsaures Silberoxyd durch salpetrigsauren (oder nach HESS Stickoxyd-) Baryt, und dampft das Filtrat zum Krystallisiren ab. Man darf aus dem Barytsalz nicht zuvor durch Schwefelsäure den überschüssigen Baryt entfernen, sonst erhält man ein neutraleres Salz, welches nicht krystallisirt erhalten werden kann. HESS. — 3. Man fällt wässriges salpetersaures Silberoxyd durch salpetrigsauren Baryt. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* 77, 68). — Gelbes Pulver, PROUST, lange strohgelbe Nadeln, HESS, wasserfreie Krystalle, PR-

**LIQOT.** Schwärzt sich im Lichte. **Hess.** Schwärzt sich an der Luft, indem es in salpetersaures Silberoxyd und Metall zerfällt. **PAOUST.** — Zerfällt bei gelindem Erhitzen im Glasrohr in Metall und salpetrige (Untersalpeter-?) Säure. Entwickelt beim Erhitzen Untersalpetersäure, durch welche sich der Rückstand in salpetersaures Silberoxyd umwandelt [?]. **PELIGOT.** Wird unter Salzsäure unter schwacher Gasentwicklung oberflächlich in Chlorsilber verwandelt. Löst sich sehr sparsam und nur theilweise in Wasser, indem Flocken zurückbleiben. Löst sich leicht in Ammoniak. **Hess (Pogg. 12, 261).**

**b. Einfach.** — Man verfährt nach der (I, 794) angegebenen Weise. — Weiss, krystallisch. — Zersetzt sich mit den Chlormetallen der Alkalien bei Wasserzusatz in Chlorsilber und salpetrigsaures Alkali. Löst sich in 120 Th. kaltem Wasser, reichlicher in heissem, aus welchem es beim Erkalten anschießt. **MITSCHERLICH (Lehrbuch).**

Die durch Kochen der Silberlösung mit Silberpulver erhaltene gelbe Flüssigkeit scheint ein Gemisch von Salz a und b zu enthalten. Sie zeigt nach **PAOUST** folgende Verhältnisse: Für sich eingekocht, entwickelt sie etwas Stickoxydgas, kommt in Fluss, und gibt ein gelbes Sublimat. Wasser zieht nach dem Erkalten salpetersaures Silberoxyd aus der Masse, und lässt ein Gemeng von gelbem Pulver und Metall. — An der Luft oxydirt sich die gelbe Lösung, und setzt Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd ab; eben so beim Erhitzen mit Salpetersäure unter Entfärbung und Entwicklung von Stickoxydgas. — Salzsäure fällt aus ihr weisses Chlorsilber. Ammoniak fällt schwarzes Silberpulver und behält Silberoxyd gelöst. Kali gibt einen braunen Niederschlag [von Silberoxydul], welcher sich an der Luft in Oxyd verwandelt, welcher aber, sogleich in kalter verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak wieder einen schwarzen Niederschlag erzeugt. Kaltes Wasser fällt aus der gelben Flüssigkeit das gelbe Pulver a; tröpfelt man sie aber in kochendes Wasser, so geht der gelbe Niederschlag durch Roth in schwarzes metallisches Silber über, welches die Wandung versilbert. So lange der Niederschlag noch gelb oder roth ist, verschwindet er bei Zusatz von Salpetersäure, nachdem er schwarz geworden ist, nicht mehr. Auch Weingeist fällt das gelbe Pulver, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit lässt beim Abdampfen salpetersaures Silberoxyd und Metall. Schwefelsäure Indigtinctur wird durch die gelbe Flüssigkeit unter Fällung von Silber entfärbt; Lackmustinctur gibt damit einen blauen, und Cochenillinctur einen violetten Niederschlag. **PROUST (N. Gehl. 1, 520).**

Das wässrige salpetrigsaure Silberoxyd wird, wenn es frei von salpetersaurem Silberoxyd ist, bei abgehaltener Luft durch Zinn, Nickel, Wismuth und Antimon nicht reducirt; ist aber salpetersaures Silberoxyd beigemischt, so erfolgt die Reduction nicht bloß aus diesem, sondern auch aus dem salpetrigsauren. **FISCHER (Pogg. 22, 496).**

**B. Salpetersaures Silberoxyd.** — *Silbersalpeter*, unrichtig *Silbervitriol*; nach dem Schmelzen: *Höllenstein*, *Lapis infernalis*. — Das Silber löst sich in verdünnter reiner Salpetersäure, besonders beim Erwärmen, ziemlich schnell unter Entwicklung von Salpetergas auf. Aus der farblosen Auflösung, *Silberauflösung*, schießt das Salz beim Abdampfen und Abkühlen in wasserfreier Gestalt an.

Aus kupferhaltigem Silber erhält man ein reines Salz nach folgenden Weisen: 1. Man verwandelt dieses in reines Silber, nach einer der

(III, 508) angegebenen Arten, und löst dieses in Salpetersäure; oder man zersetzt das gefällte und gewaschene Chlorsilber nach GAYON durch kochende concentrirte Kalilauge, und löst das gewaschene Silberoxyd in verdünnter Salpetersäure. — 2. Man löst das kupferhaltige Silber in Salpetersäure, dampft ab, und trennt das leicht krystallisirende salpetersaure Silberoxyd vom zerfließlichen salpetersauren Kupferoxyd durch wiederholtes Krystallisiren und Abwaschen des Silbersalpeters mit wenig kaltem Wasser. Das Wasser nimmt neben dem Kupfersalz immer auch etwas Silbersalz auf. — Hält die Lösung überschüssige Säure, so schleift das salpetersaure Silberoxyd vollständiger an, und es lässt sich nach GUIBOUT (*J. Chim. med.* 7, 586) auf einem Trichter mit starker Salpetersäure waschen, da es hierin fast unlöslich ist, während sich das salpetersaure Kupferoxyd leicht löst. Die Waschlüssigkeit dient zum Auflösen von frischem Silber. — Auch kann man die zur Trockne abgedampfte, aber nicht stärker erhitze, Lösung mit 90procentigem Weingeist auskochen; der meiste Silbersalpetet bleibt ungelöst; der gelöste scheidet sich beim Erkalten fast vollständig ab, während das salpetersaure Kupferoxyd in der Mutterlauge bleibt. NÖLLE (*Ann. Pharm.* 2, 92). — 3. Man schlägt einen kleinen Theil der kupferhaltigen Silberlösung durch Kali nieder und digerirt den wohlausgewaschenen, aus Kupferoxydhydrat und Silberoxyd bestehenden Niederschlag mit dem größern Theil der Lösung, welche, wenn sie keine überschüssige Säure hält, allmählig ihr Kupferoxyd absetzt und das Silberoxyd aus dem Niederschlage aufnimmt. — 4. Am besten: Man dampft die kupferhaltige Silberlösung zur Trockne ab, erhitzt den Rückstand in einer gläsernen, Porcellan-, eisernen, silbernen oder Platin-Schale behutsam und gleichförmig bis zum Schmelzen, wo sich zuerst das salpetersaure Kupferoxyd unter Blasenwerfen zersetzt, bis die Masse, bei gleich starkem Feuer, ruhig fließt, keinen grünlichen Schein mehr zeigt, und eine Probe davon, in Wasser gelöst, filtrirt und mit Ammoniak versetzt, sich nicht bläut. (Bei zu schwachem oder ungleichem Erhitzen bleibt salpetersaures Kupferoxyd unzersetzt; bei zu starkem wird auch das salpetersaure Silberoxyd zerstört und Silber abgeschieden, welches beim Auflösen des Kupferoxyds in verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure zurückbleibt. Man löst die erkaltete Masse in Wasser, filtrirt vom Kupferoxyd ab, und lässt krystallisiren. BRANDENBURG (*Scher. Nord. Bl.* 1, 1; *Scher. Ann.* 2, 125; TRAUTWEIN (*Repert.* 12, 153); MARTIUS (*Repert.* 9, 319). — Bei großem Kupfergehalt erhitze man den Rückstand bloß, bis das meiste Kupfersalz zersetzt ist, löse in Wasser, dampfe das Filtrat ab, und schmelze den Rückstand, bis zur völligen Zersetzung des übrigen Kupfersalzes.

Käuflicher Höllestein kann mit Kupferoxyd, salpetersaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Kali, salpetersaurem Zinkoxyd und salpetersaurem Bleioxyd verfälscht sein.

Wasserhelle Krystalle, dem 2 u. 2gliedrigen System angehörig. *Fig.* 50;  $u : u = 129^\circ 31'$ ;  $p : a$  oder  $a^1 = 116^\circ 36'$ ;  $a^1 : a^1 = 126^\circ 48'$ ;  $u^1 : a^1 = 148^\circ$ . BROOKE (*Ann. Phil.* 23, 162). Spec. Gew. 4,3554 KARSTEN. Schmilzt leicht ohne Gewichtsverlust, und gesteht beim Erkalten zu einer weißen, fasrigen Masse. Röthet, in Wasser gelöst, nicht Lackmus; schmeckt bitter metallisch, wirkt ätzend giftig; zerfrisst organische Stoffe und schwärzt sie bei Einwirkung des Lichtes.

Krystallisirt.		PROUST.		BERGMAN.	
AgO	116	68,23	69,5	75,19	
NO <sup>5</sup>	54	31,77	30,5	24,81	
AgO, NO <sup>5</sup>	170	100,00	100,0	100,00	

108 Th. Silber gaben mir 170,03 bis 170,33 Th. salpetersaures Silberoxyd.

Das salpetersaure Silberoxyd schwärzt sich nicht am Lichte, außer bei Gegenwart organischer Materie. Es zerfällt bei anfangender Glühhitze in Sauerstoffgas, Untersalpetersäure, Stickgas und Silber. — Verpufft auf glühenden Kohlen; entzündet sich, mit Kohle gemengt, unter dem Hammer ohne Verpuffung; verpufft schwach mit Schwefel unter dem warmen Hammer; verpufft sehr heftig, mit Phosphor geschlagen. Wird beim Schmelzen mit Zink, Zinn, Kadmium und Kupfer zersetzt, nicht oder sehr langsam durch die übrigen schweren Metalle, FISCHER. Nicht beim Schmelzen in eisernen Gefäßen, wenn kein Wasser zugegen ist, BRANDENBURG. — Auch bei gewöhnlicher Temperatur [bei Luftzutritt] reducirt Kupfer aus dem trocknen Salze das Silber. CHEVALIER (*J. Chim. med.* 3, 331). — Das aus einem Gemenge von gleichen Theilen Operment und Eisenfelle erhaltene sublimirte Arsen, mit der 10fachen Menge Silbersalpeter zusammengerieben und auf Papier geschüttet, entzündet sich sogleich. MAUDRA (*Taschenh.* 1780, 86). Die Krystalle des Salzes, in Papier gewickelt, verwandeln sich ohne Verlust der Gestalt allmählig in Blätter von dehnbarem Silber. FILIKRA (*Ann. Chim. Phys.* 43, 335). — Beim Zusammenreiben des trocknen Salzes mit überschüssigem Iod erhält man Iodsilber, und freie Ueberiodsäure und Salpetersäure. PREUSS (*Ann. Pharm.* 29, 324).

Das Salz ist in 1 Th. kaltem, in  $\frac{1}{2}$  heissem Wasser löslich. Diese Lösung zeigt die bei den Silberoxydsalzen angeführten Reactionen. — Das Verhalten derselben gegen Spießglanzschwefel s. bei Silber und Antimon. — Wegen der desoxydirenden Wirkung, welche Wasserdämpfe auf die Silberlösung zu äußern schienen, vgl. PFAFF (*Schw.* 36, 68; 53, 314); A. VOGEL (*Gibt.* 72, 335). — Weingeist reducirt im Lichte aus der Lösung sehr langsam das Silber; Zucker rascher unter schwarzer, Stärkmehl unter brauner, Gummi unter rothbrauner Färbung. FISCHER (*Kastn. Arch.* 9, 349). — Versuche über das Verhalten mehrerer organischer Körper gegen die Silberlösung im Dunkeln und im Lichte s. bei BRANDES u. REIMANN (*N. Tr.* 12, 1, 100). — Der Silbersalpeter löst sich nicht in concentrirter Salpetersäure, und wird durch diese aus der wässrigen Lösung gefällt. SCHWEIGGER-SEIDEL (*Schw.* 64, 127). — Er gibt mit Iodsilber eine krystallisirbare Verbindung. PREUSS (*Ann. Pharm.* 29, 329). — Er löst sich in 4 Th. kochendem Weingeist. — Er ist mit einigen Cyanmetallen verbindbar.

*Englische Tinte*, zum Zeichnen der Leinwand. 1 Th. Höllenstein mit 1 Th. arabisch Gummi in 4 Th. Wasser gelöst, welches durch etwas Tusch geklärt wurde. — Die zu zeichnende Stelle wird zuvor mit einer Lösung von 1 Th. kohlensaurem Natron und 1 arabisch Gummi in 4 Wasser getränkt, und nach dem Trocknen geglättet. Nach dem Zeichnen wird die Schrift mehrere Stunden lang dem Sonnenlichte dargeboten, bis zur völligen Schwärzung. — Die Zeichnung lässt sich wieder entfernen entweder durch wiederholte Behandlung mit Chlorwasser (oder Salpetersäure) und Ammoniak, wobei jedoch das Leinen leidet, oder besser, nach BÖTTGER durch Behandeln mit wässrigem Cyankalium.

**C. Salpetersaures Silberhyperoxyd.** — Das Hyperoxyd löst sich in Salpetersäure unter geringer Sauerstoffgasentwicklung mit brauner Farbe. Die Lösung entfärbt sich durch desoxydirende Mittel, und erzeugt mit Braunstein Uebermangansäure.

**D. Silberoxyd-Ammoniak. — a. Festes. — a. Pulveriges.** — **BERTHOLLET's Knallsilber.** — 1. Man fällt aus der salpetersauren Lösung durch Kalkwasser das Silberoxyd, entzieht ihm die anhängende Feuchtigkeit durch Auftragen auf Fließpapier, und übergießt es in einem Glase mit reinem, sehr starken Ammoniak, wobei ein Geräusch erfolgt, wie beim Löschen des Kalkes mit Wasser. Nach 12 Stunden löst man das auf der Oberfläche gebildete Häutchen durch frisches Ammoniak auf, gießt die Flüssigkeit ab, und vertheilt das auf dem Boden des Gefäßes befindliche Knallsilber noch feucht und in kleinen Antheilen auf Stücke Fließpapier. **BERTHOLLET** (*Crell Ann.* 1788, 2, 300). — 2. Man kocht das aus der salpetersauren Lösung durch ein fixes Alkali niedergeschlagene Silberoxyd vorsichtig mit einem Gemisch von wässrigem Kali und Ammoniak. Das Kali entzieht alle etwa absorbirte Kohlensäure, und hindert die Auflösung im überschüssigen Ammoniak. **FARADAY** (*Quart. J. of Sc.* 4, 268; auch *Ann. Chim. Phys.* 9, 107; *Ausz. Pogg.* 13, 252). — 3. Man löst frisch gefälltes Chlorsilber in concentrirtem Ammoniak, fügt zu der Lösung nach und nach Stücke von durch Weingeist gereinigtem (11, 13) Kalihydrat, so lange dieses noch Aufbrausen der Flüssigkeit veranlasst, verdünnt die schwarz getrübe Flüssigkeit mit Wasser, bringt sie aufs Filter, durch welches sie farblos oder gelb abläuft, wäscht das schwarze Pulver auf dem Filter, und vertheilt es in noch feuchtem Zustande in kleine Mengen. **L. A. C.** (*J. Pharm.* 13, 615).

Schwarzes Pulver, welches durch geringe Veranlassungen, wie Berührung, Stofs, Reiben, Erwärmen oder Electricität, sich augenblicklich unter heftiger, die Gefäße zerschmetternder Verpuffung zersetzt, wie es scheint, in metallisches Silber, in Wasser und in frei werdendes Stickgas. Im feuchten Zustande verpufft es viel schwieriger. — Die Affinität des Wasserstoffs im Ammoniak zum Sauerstoff im Silberoxyd ist viel gröfser, als die des Wasserstoffs zum Stickstoff und des Sauerstoffs zum Silber; geringe Veranlassungen bewirken, dass sich die gröfsere Affinität geltend macht; Wasser und Stickstoff nehmen dann durch das bei der Wasserbildung erzeugte Feuer einen sehr hohen Grad der Elasticität an. Doch könnte das Knallsilber auch Stickstoffsilber sein.

**β. Krystallisches.** — Schiefst aus der von **BERTHOLLET's** Knallsilber abgegossenen Flüssigkeit, und aus jeder andern Auflösung des Silberoxyds (und nach **PROUST** auch des Chlorsilbers) in wässrigem Ammoniak beim Aussetzen an die Luft und besonders beim Erwärmen an. — Schwarze, fast metallglänzende, undurchsichtige Krystalle, welche bei der geringsten Berührung, schon beim Schütteln der Flüssigkeit, in welcher sie sich bilden, mit grofser Heftigkeit detoniren. **HIGGINS.** Diese Krystalle sind mit **HIGGINS** (*Minutes of a Soc. for philos. Experim.* 344; auch **KLAPROTH** u. **WOLFF Suppl. z. chem. Wörterb. 2, 584) als das reine Knallsilber zu betrachten, während die pulverige Substanz ein Gemenge desselben mit metallischem Silber (und **FARADAY's** Silberoxyd?) sein möchte.**

b. *Flüssiges*. — Von FARADAY als Silberoxydul-Ammoniak angesehen, sofern sich beim Auflösen des Oxyds in Ammoniak wahrscheinlich Wasser und Salpetersäure erzeuge. Stickgasentwicklung bemerkte er nicht — Durch Auflösen des Silberoxyds in überschüssigem wässrigen Ammoniak. Hierbei bleibt nach GAY-LUSSAC immer ein Theil, der sich wie Knallsilber verhält, unauflöst; nach FARADAY dagegen ist die Auflösung vollständig; nach FISCHER (*Kastn. Arch.* 9, 357) löst sich frisch gefälltes Oxyd völlig, getrocknetes theilweise. — Die farblose Auflösung setzt an der Luft die Krystalle  $\beta$  ab, BERTHOLLET, HIGGINS, GAY-LUSSAC, oder nach FARADAY eine graue, sehr glänzende Haut von Oxydul, welche das Licht in dünnen Lagen mit lebhafter gelber Farbe durchfallen lässt, und sich erneuet, so oft man sie wegnimmt. Kocht man diese Auflösung einige Zeit, so färbt sie sich stark, entwickelt Stickgas, setzt Knallsilber ab und entfärbt sich; bei weiterem Erhitzen schwärzt sie sich wieder, entwickelt Stickgas und setzt nicht Knallsilber, sondern reines Oxydul ab, welches, mit Ammoniak behandelt, kein Knallsilber liefert. Das flüssige Silberoxyd-Ammoniak erzeugt,  $\frac{1}{4}$  Jahr in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, eine dicke Lage metallischen Silbers, kein Knallsilber, und enthält jetzt viel Sauerstoffgas im comprimierten Zustande. Es gibt mit Kali, Aether oder Weingeist weisse Niederschläge, die ihre Farbe bald verändern, und nach dem Trocknen sowohl durch Erwärmen, als durch Reiben verpuffen; auch die Galläpfeltinctur fällt das flüssige Silberoxyd-Ammoniak reichlich. FARADAY. Aus phosphor-, salz- oder chrom-sauren Alkalien fällt die Lösung, wenn sie nicht zu viel Ammoniak hält, alle Säure, in Verbindung mit dem Silberoxyd. Blei und Kupfer reduciren daraus das Silber, Zinn und Eisen nicht. FISCHER.

E. *Unterschwefligsaures Silberoxyd-Ammoniak*. — a.  $2(\text{NH}^3, \text{S}^2\text{O}^3) + \text{AgO}, \text{S}^2\text{O}^3?$  — Fällt nieder, wenn man die Auflösung des Chlorsilbers in wässrigem unterschwefligsauren Ammoniak mit Weingeist vermischt, als ein weisses, zwischen Papier auszupressendes und im luftleeren Räume zu trocknendes Salz. Aus der übrigen Flüssigkeit schießt noch ein Theil desselben beim Abdampfen in 6seitigen Säulen an. Es schmeckt rein und durchdringend süß, so dass es eine 32000fache Menge Wassers noch deutlich süß macht. — 100 Th. Salz liefern beim Erhitzen 40,62 Schwefelsilber. Leicht in Wasser löslich. HERSCHEL.

b.  $\text{NH}^3, \text{S}^2\text{O}^3 + \text{AgO}, \text{S}^2\text{O}^3?$  — Fügt man zum wässrigen unterschwefligsauren Ammoniak mehr Chlorsilber, als es auflösen vermag, so entsteht ein weisses, fast gar nicht in Wasser lösliches Krystallpulver, welches nach dem Auspressen im Vacuum getrocknet wird. Es schwärzt sich sowohl beim Aufbewahren in verschlossenen Flaschen, als beim Erhitzen unter Entwicklung schwefeliger Säure und Bildung von Schwefelsilber. Es löst sich in wässrigem Ammoniak zu einer äußerst süßen Flüssigkeit, und wird daraus, auch

bei großer Verdünnung, durch Säuren unverändert gefällt. **HERSCHEL** (*Edinb. Phil. J.* 1, 398).

**F. Schwefligsaures Silberoxyd-Ammoniak.** — Man löst reines oder schwefligsaures Silberoxyd in wässrigem schwefligsauren Ammoniak. Die Lösung verwandelt sich am Sonnenlichte, unter Bildung einer Haut von Silber, in schwefelsaures Ammoniak. **FOURCROY.**

**G. Unterschweifelsaures und Silberoxyd-Ammoniak.** — Wässriges unterschweifelsaures Silberoxyd, mit Ammoniak übersättigt, liefert bald kleine Krystalle. **HEEREN** (*Pogg.* 7, 192). Die Lösung des unterschweifelsauren Silberoxyds in warmem Ammoniak gibt beim Erkalten kleine, glänzende, rhombische Säulen, deren 4 Seitenkanten abgestumpft sind. Sie färben sich im Lichte grau; sie geben beim Erhitzen Wasser, Ammoniak, sublimirtes schwefligsaures Ammoniak, und zuletzt etwas freie Schwefelsäure, und lassen schwefelsaures Silberoxyd. In Wasser lösen sie sich ohne Zersetzung. **RAMMELSBURG** (*Pogg.* 58, 298).

	Krystallisirt.	RAMMELSBURG.	
$2\text{NH}_3$	31	14,72	15,65
$\text{AgO}$	16	50,21	49,90
$\text{S}^2\text{O}_3$	72	31,18	
$\text{HO}$	9	3,89	
$\cdot \text{NH}_3, \text{AgO} + \text{NH}_4\text{O}, \text{S}^2\text{O}_3$	231	100,00	

**H. Schwefelsaures und Silberoxyd-Ammoniak.** — Die gesättigte Lösung des schwefelsauren Silberoxyds in warmem concentrirten Ammoniak liefert beim Erkalten wasserhelle Krystalle des 4gliedrigen Systems. *Fig. 31, p. 6 = 127° bis 127° 13'; q : r = 135°.* Die Krystalle sind im Dunkeln luftbeständig; im Lichte schwärzen sie sich. Sie lösen sich leicht in Wasser und wässrigem Ammoniak, und schießen daraus beim Verdunsten unverändert an. Aus ihrer wässrigen Lösung fällt Kali **BERTHOLLET'S** Knallsilber. **C. G. u. E. MITSCHERLICH** (*Pogg.* 9, 414; 12, 141). Aus der wässrigen, mit Ammoniak übersättigten Lösung wird das Silber durch Zink, Kadmium, Blei, Kupfer, Antimon und Arsen reducirt, nicht durch Zinn, Wismuth, Eisen und Quecksilber. **FISCHER.**

	Krystallisirt.	C. G. MITSCHERLICH.	
$2\text{NH}_3$	34	17,90	19,40
$\text{AgO}$	116	61,05	60,65
$\text{SO}_3$	40	21,05	21,60
$\text{NH}_3, \text{AgO} + \text{NH}_3\text{SO}_3$	190	100,00	101,65

**I. Schwefelsaures Silberoxyd mit Ammoniak.** — Trocknes schwefelsaures Silberoxyd verschluckt sehr langsam und unter kaum merklicher Wärmeentwicklung 11,82 Proc. Ammoniakgas. Die Verbindung entwickelt beim Erhitzen Ammoniak nebst etwas schwefligsaurem Ammoniak. Sie löst sich völlig in Wasser. **H. ROSE** (*Pogg.* 20, 153).



			H. Rosk.
NH <sup>3</sup>	17	9,83	10,57
AgO	116	67,5	59,13
SO <sup>3</sup>	40	23,12	
NH <sup>3</sup> + AgO, SO <sup>3</sup>	173	100,00	100,00

**K. Selsaures und Silberoxyd-Ammoniak.** — NH<sup>3</sup>, AgO + NH<sup>3</sup>, SeO<sup>3</sup>. — Wird wie das entsprechende schwefelsaure Salz bereitet, und ist mit diesem isomorph. *Fig. 31.* Winkel von p : o = 127° 10'. Die Krystalle sind ebenfalls wasserhell; sie verlieren an der Luft allmählig Ammoniak. Sie lösen sich leicht in Wasser und wässrigem Ammoniak, und schiefen bei deren Verdunsten unverändert an; aus der wässrigen Lösung fällt Kali Knallsilber. E. MITSCHERLICH (*Pogg.* 13, 141).

**L. Iodsilber-Ammoniak.** — Nicht geschmolzenes Iodsilber absorbiert unter Wärmentwicklung 3,6 Proc. Ammoniakgas, und bildet eine weiße Verbindung, welche an der Luft das Ammoniak verliert, und wieder gelb wird. RAMMELSBURG (*Pogg.* 48, 170).

			RAMMELSBURG.
NH <sup>3</sup>	17	3,51	3,47
2AgJ	408	96,49	96,53
NH <sup>3</sup> , 2AgJ	485	100,00	100,00

**M. Bromsilber-Ammoniak.** — Das trockne Bromsilber absorbiert kein Ammoniakgas. RAMMELSBURG (*Pogg.* 55, 248). Es löst sich in concentrirtem Ammoniak. Die in der Hitze gesättigte Lösung setzt beim Erkalten ein blassgelbes Pulver ab; die Lösung trübt sich mit Wasser unter langsamer Abscheidung von weißem Bromsilber; Hydrothion fällt aus ihr Schwefelsilber; mit Barytwasser zur Trockne eingekocht, gibt sie einen Rückstand, aus welchem Weingeist Brombarium aufnimmt. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 77, 417). — Die ammoniakalische Lösung setzt nach einiger Zeit weiße glänzende Krystalle ab, welche beim Erhitzen in Ammoniakgas und Bromsilber zerfallen. LIEBIG (*Schw.* 48, 108). Die beim Erkalten der Lösung sich abscheidenden flimmernden Blättchen sind reines Bromsilber, frei von Ammoniak. RAMMELSBURG.

**N. Bromsaures und Silberoxyd-Ammoniak.** — Wässriges Ammoniak, in der Wärme mit bromsaurem Silberoxyd gesättigt, gibt bei freiwilligem Verdunsten farblose Säulen. Dieselben zersetzen sich an der Luft, auch in verschlossenen Gefäßen, unter Feuchtwerden und gelblicher Färbung und Bildung von Stickgas, Wasser und Bromsilber. Beim Erhitzen zersetzen sie sich plötzlich unter Zischen und Herumschleudern, gelbes Bromsilber lassend. Auch durch Wasser werden sie zersetzt. RAMMELSBURG (*Pogg.* 52, 94).

			RAMMELSBERG.
$2\text{NH}_3$	34	12,67	
Ag	108	40,24	41,70
O	8	2,98	
Br	78,4	29,21	27,04
50	40	14,90	
$\text{NH}_3, \text{AgO} + \text{NH}_3, \text{BrO}_5$		268,4	100,00

O. Chlorsilber-Ammoniak. — a. 100 Gran Chlorsilber absorbiren bei gewöhnlicher Temperatur 130 Würfelzoll engl. Ammoniakgas. FARADAY (*Ann. Chim. Phys.* 24, 412). — Geschmolzenes Chlorsilber nimmt wenig Ammoniakgas auf; ungeschmolzenes verschluckt langsam, ohne Wärmeentwicklung, unter sehr geringer Volumvermehrung 17,31 bis 17,91 Proc. Ammoniak. H. ROSE (*Pogg.* 20, 157). — Das verschluckte Ammoniak entwickelt sich schon wieder bei 37,7°. FARADAY. — Erhitzt man die graue Verbindung in einem zugeschmolzenen Rohr, um tropfbares Ammoniak zu erhalten, so schmilzt sie zwischen 88 und 95°, bläht sich auf, fängt bei 99° an zu kochen und wird allmählig trocken und weiß. NIEMANN (*Br. Arch.* 36, 180).

			H. ROSE.
$3\text{NH}_3$	51	15,1	14,76 bis 15,19
$2\text{AgCl}$	236,8	44,9	85,24 84,81
$3\text{NH}_3, 2\text{AgCl}$	837,8	100,0	100,00 100,00

b. Lässt man die Lösung des Chlorsilbers in concentrirtem Ammoniak in einem nicht genau verschlossenen Gefäße stehen, so schießt daraus Chlorsilber-Ammoniak in wasserhellen, oft  $\frac{1}{4}$  Zoll langen, rhomboedrischen Krystallen an. Dieselben schwärzen sich am Lichte, auch unter der Flüssigkeit befindlich; an der Luft und im Wasser werden sie unter Verlust allen Ammoniaks zu undurchsichtigem, zerreiblichen Chlorsilber. FARADAY. — Nach KANE (*Ann. Chim. Phys.* 72, 290) erhält man weiße, undurchsichtige rhombische Tafeln, welche an der Luft sogleich ihr Ammoniak verlieren.

Die Lösung des Chlorsilbers in verdünntem Ammoniak setzt beim Verdunsten nicht Chlorsilberammoniak ab, sondern reines krystallisirtes Chlorsilber. FARADAY. Die Lösung setzt beim Erwärmen Knallsilber ab. PROUST. — Schwefligsaures Ammoniak fällt aus ihr beim Kochen alles Silber in feinsten Vertheilung. BERTHIER. — Leitet man durch die Lösung so lange Chlorgas, bis alles Ammoniak zersetzt ist, wobei sich Verpuffungen von Chlornickstoff zeigen, so gibt die Flüssigkeit einen grauen Niederschlag, der nach völliger Zersetzung des Ammoniaks violett wird, aber gleich dem weißen Chlorsilber 75 Proc. Silber hält und völlig in Ammoniak löslich ist, und daraus durch Salpetersäure weiß gefällt wird. CAVALIER (*J. Pharm.* 10, 552). Der Niederschlag ist anfangs dunkelgrau, dann hellgrau und bei längerem Durchleiten des Chlors fast weiß. DULK (*J. pr. Chem.* 3, 237). — Zink und Kupfer reduciren aus der Lösung das Silber schnell als grauschwarzes moosartiges Pulver; Blei langsam, aber vollständig; Kadmium und Antimon langsam und unvollständig, und Zinn, Eisen, Wismuth und Quecksilber sind ohne Wirkung. FISCHER.

P. Chlorsilber-Salmiak oder Chlorsilber-Ammonium. — BEQUEREL erhielt auf galvanischem Wege Oktaeder und Tetraeder dieser

Verbindung (I, 354). Chlorsilber und, bei Luftzutritt, auch Silber, lösen sich in concentrirter Salmiaklösung. Bei abgehaltener Luft bleibt das Silber in Salmiaklösung blank und löst sich nur einer Spur nach; bei Luftzutritt schwärzt es sich und löst sich bis auf einen grauen Staub von Chlorsilber. Beim Kochen von Silber mit Salmiaklösung und beim Hinweggleiten von Salmiakdampf über beinahe glühendes Silber wird Ammoniak [und Wasserstoffgas?] entwickelt. — Die in der Hitze mit Chlorsilber gesättigte Salmiaklösung gibt beim Erkalten undurchsichtige Nadeln von Chlorsilber; die kalt gesättigte setzt bei Wasserzusatz das meiste Chlorsilber ab. A. VOGEL (J. pr. Chem. 2, 197). — Auch kohlenstoffsaures und phosphorsaures Silberoxyd lösen sich in heißer Salmiaklösung. BRETT.

**Q. Ueberchlorsaures und Silberoxyd - Ammoniak.** — Die Lösung des überchlorsauren Silberoxyds in wässrigem Ammoniak liefert eine krystallische Verbindung. MITSCHERLICH.

**R. Salpetrigsaures und Silberoxyd - Ammoniak.** — Scheidet sich aus der Lösung des salpetrigsauren Silberoxyds in warmem concentrirten Ammoniak beim Erkalten in großen Krystallen ab. E. MITSCHERLICH (Lehrb.).

**S. Salpetersaures Silberoxyd mit Ammoniak.** — Trocknes salpetersaures Silberoxyd absorbiert das Ammoniakgas rasch unter einer bis zum Schmelzen gehenden Wärmeentwicklung, und verwandelt sich durch Aufnahme von 29,55 Proc. Ammoniak in eine weißse zusammenhängende Masse. Dieselbe entwickelt bei stärkerem Erhitzen ihr Ammoniak. Sie löst sich vollständig in Wasser. H. ROSE (Pogg. 20, 153).

			H. ROSE.
$3\text{NH}_3$	51	23,08	22,81
$\text{AgO}, \text{NO}^5$	170	76,92	77,19
$3\text{NH}_3, \text{AgO}, \text{NO}^5$	221	100,00	100,00

**T. Salpetersaures und Silberoxyd-Ammoniak.** — Schiefst leicht aus, mit Ammoniak übersättigtem, salpetersauren Silberoxyd an. Die Krystalle schwärzen sich im Lichte und lösen sich leicht in Wasser. C. G. MITSCHERLICH (Pogg. 9, 413). — Sie schmelzen beim Erhitzen, entwickeln Stickgas und Ammoniakgas, scheiden Silber ab, die Wandungen versilbernd, während salpetersaures Ammoniak bleibt.  $3(\text{AgNH}^2 + \text{NH}^3, \text{HO}, \text{NO}^5) = 3\text{Ag} + 2\text{NH}^3 + \text{N} + 3(\text{NH}^3, \text{HO}, \text{NO}^5)$ . KANE (Ann. Chim. Phys. 72, 288). — Der erste Tropfen Ammoniak, welchen man zu der neutralen salpetersauren Silberlösung fügt, macht sie, ohne einen Niederschlag zu erzeugen, stark alkalisch, ohne dass sie den Geruch nach Ammoniak erhält. Die mit Ammoniak übersättigte Lösung, zur Trockne abgedampft, verliert bloß das überschüssige Ammoniak und lässt Krystalle des Doppelsalzes, dessen Lösung alkalisch reagiert. Man erhält dieselbe Verbindung [wohl freies salpetersaures Silberoxyd haltend?] beim Auflösen von Silberoxyd in salpetersaurem Ammoniak. WETZLAR (Schr. 53, 103). — Aus der wässrigen Lösung dieses Salzes fällt Einfachschwefelphos-

phor einen schwarzgrünen Körper, grösstentheils aus Schwefelsilber bestehend. **BERZELIUS** (*Ann. Pharm.* 48, 140). — Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Kupfer und Arsen reduciren aus ihr das Silber am schnellsten, weil ihre Oxyde in Ammoniak löslich sind; langsamer wirken Quecksilber und Antimon; ohne Wirkung sind Wismuth und Eisen. **FISCHER**.

C. G. MITSCHERLICH. KANE.

2NH <sub>3</sub>	34	16,67	18,0	
AgO	116	56,86	55,0	56,35
NO <sub>3</sub>	54	26,47	26,4	
NH <sub>3</sub> , AgO + NH <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub>	204	100,00	99,4	

Nach KANE zu betrachten als Ag, NH<sub>3</sub> + NH<sub>3</sub>, HO, NO<sub>3</sub>.

Da das Ammoniak mit sämtlichen Silbersalzen auflösliche Verbindungen eingeht, so gibt es wahrscheinlich noch mehrere Doppelsalze, aus Silberoxyd-Ammoniak und einem andern Ammoniaksalze zusammengesetzt; vielleicht jedoch bestehen oft diese 2 Salze neben einander, ohne eine gemeinschaftliche Verbindung einzugehen. Auch lässt die Lösung des klee-sauren Silberoxyds in Ammoniak nach **WETZLAR** beim Verdunsten ammoniakfreies klee-saures Silberoxyd.

### Silber und Kalium.

**A. Silber-Kalium.** -- Kalium wirkt rasch auf erhitztes Silber; Wasser zieht Kali aus der Verbindung und lässt das Silber zurück, **H. DAVY**. — Durch Glühen des Silbers mit Weinstein erhält **SERULLAS** kein Silberkalium.

**B. Silberoxyd-Kali.** — Kalihydrat, 10 Minuten lang im Silbertiegel geschmolzen, färbt sich gelblich, und setzt, nach dem Abkühlen in Wasser gelöst, ein schwarzes Gemenge von Silber und Silberoxyd ab; die Lösung hält kein Silber. **CHODNEW** (*J. pr. Chem.* 28, 222).

**C. Kohlensaures Silberoxyd-Kali.** — Kohlensaures Silberoxyd (auch Chlorsilber, nur sparsamer) löst sich ein wenig in kaltem wässrigen kohlensauren Kali. Die Lösung gibt beim Erwärmen einen Niederschlag, durch organische Materie des Filters geschwärzt. **WITTSTEIN** (*Repert.* 81, 145).

**D. Schwefel-Silberkalium.** — Von **BEQUEREL** auf galvanischem Wege (I, 355) in schönen Säulen erhalten.

**E. Unterschweifligsaures Silberoxyd-Kali.** — Sättigt man wässriges unterschweifligsaures Natron mit Chlorsilber, und fügt hierzu concentrirtes ätzendes, kohlensaures, schwefelsaures oder salpetersaures Kali, so fällt dieses Salz in mit kaltem Wasser zu waschenden, dann zu trocknenden, kleinen, perlglänzenden Schuppen nieder, die sehr süß schmecken. vor dem Löthrohr auf der Kohle unter Schwärzung schmelzen, und Silber, mit Salzmasse umgeben, kiefeln, und welche wenig in Wasser löslich sind. **HERSCHEL**.

**F. Schwefligsaures Silberoxyd-Kali.** — Das schwefligsaure Silberoxyd ist in wässrigem schwefligsauren Kali löslich.

**G. Schwefelsaures Silberoxyd-Kali.** — Schwefelsaures Kali, mit schwefelsaurem Silberoxyd zusammengeschmolzen, erstarrt zu einer Krystallmasse. H. ROSE (*Pogg.* 52, 463).

**H. Iod-Silberkalium.** — Das Iodsilber löst sich leicht in kaltem, noch leichter in heissem wässrigen Iodkalium. Wasser und Weingeist schlagen es daraus nieder. — **a. Halbsaures.** — Die concentrirte Iodkalium-Lösung, in der Hitze nur theilweise durch Iodsilber gesättigt, gesteht beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse, beim Erwärmen wieder flüssig werdend. Die ausgepressten und getrockneten Krystalle haben die unter a angegebene Zusammensetzung.

**b. Einfachsaures.** — Krystallisirt aus der völlig mit Iodsilber gesättigten sehr concentrirten Iodkalium-Lösung beim Erkalten in weissen Nadeln. Diese sind unter b,  $\alpha$  analysirt. Ihre Lösung in heissem Weingeist liefert beim Erkalten weisse Nadeln, die beim Trocknen gelb und im Licht blau werden. Sie sind unter b,  $\beta$  analysirt. BOULLAY (*Ann. Chim. Phys.* 34, 377). — Sättigt man Kalilauge mit Iod, dampft ab, und schmelzt im Silbertiegel, so löst sich viel Silber auf; die Lösung der Masse in wenig Wasser setzt bei grösserer Verdünnung Iodsilber ab. ANTHON (*Repert.* 43, 174).

BOULLAY.					BOULLAY.				
$\alpha$ .					$b, \alpha.$				
2KJ	330,1	58,54	61,17	KJ	165,2	41,38	41,74	40,8	
AgJ	234	41,46	38,83	AgJ	234	58,62	58,26	59,2	
2KJ, AgJ	564,4	100,00	100,00	KJ, AgJ	399,2	100,00	100,00	100,0	

**I. Chlor-Silberkalium.** — Von BECQUEREL auf galvanischem Wege (I, 354) in Oktaedern und Tetraedern erhalten. Das Chlorsilber zeigt gegen Chlorkalium ein ähnliches Verhalten, wie gegen Chlornatrium. WETZLAR.

#### Silber und Natrium.

**A.** In der äussern Löthrohrflamme löst Borax Silberoxyd, so wie Silber, auf, und wird beim Erkalten, je nach der Menge, opalisirend oder milchweiss; in der innern Flamme wird er durch Reduction des Silbers grau. BERZELIUS.

**B.** Mit Phosphorsalz gibt sowohl das Silberoxyd, als das Metall, in der äussern Flamme ein gelbliches, bei grösserem Silbergehalt opalisirendes, bei durchfallendem Tageslichte gelbliches, bei durchfallendem Kerzenlichte röthliches Glas. In der innern Flamme wird es durch Reduction grau. BERZELIUS.

**C. Unterschweifligsaures Silberoxyd - Natron.** — **a.**  $2(\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2) + \text{AgO}, \text{S}^2\text{O}^2$ . — 1. Man verdunstet gelinde die Lösung des Chlorsilbers in wässrigem unterschweifligsauren Natron zum Krystallisiren. Den Krystallen ist viel Schwefelsilber beigemengt. HERSCHEL (*Edinb. Phil. J.* 1, 398). — 2. Man sättigt concentrirtes unterschweifligsaures Natron mit Chlorsilber, welchem freie Säure anhängen darf, so lange, bis

durch Absatz eines weissen Pulvers Trübung erfolgt, filtrirt, fällt durch Weingeist, wäscht den blättrigen Niederschlag mit Weingeist, bis das Ablaufende kein Chlor mehr enthält, und trocknet ihn möglichst schnell, ohne alle Erhitzung im Vacuum. LENZ. — 3. Man fügt zu wässrigem unterschwefligsauren Natron, unter beständigem Umrühren, tropfenweise ganz neutrale salpetersaure Silberlösung, bis ein bleibender Niederschlag (des Salzes b) zu entstehen beginnt, filtrirt, fällt durch Weingeist und verfäht, wie bei (2). LENZ (*Ann. Pharm.* 40, 94).

Seidenglänzende büschelförmig vereinigte Blättchen von sehr süßem Geschmack. HERSCHEL. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum erhält man große Blätter; fällt man das Salz aus der wässrigen Lösung durch Weingeist, erhitzt bis zur Wiederauflösung und lässt erkalten, so erhält man faserige Nadeln von derselben Natur. LENZ.

Das Salz ist luft- und licht-beständig. Bei 100° wird es allmählig dunkler, durch Bildung von Schwefelsilber. Auch die wässrige Lösung setzt bei langem Kochen Schwefelsilber ab, und wird sauer. Salzsäure wirkt auf die wässrige Lösung in der Kälte langsam, und gibt einen schwarzen Niederschlag, aus welchem Ammoniak Chlorsilber zieht. LENZ. — Das Salz löst sich leicht in Wasser, HERSCHEL; es löst sich leicht in Ammoniak, und auch etwas in Weingeist, besonders in warmem oder wässrigem. LENZ.

	Krystallisirt.		LENZ.
2NaO	62,4	18,33	18,44
AgO	116	31,08	33,50
3S <sup>2</sup> O <sub>2</sub>	144	42,80	43,01
7HO	18	5,29	5,05
	340,4	100,00	100,00

b. NaO, S<sup>2</sup>O<sub>2</sub> + AgO, S<sup>2</sup>O<sub>2</sub>. — 1. Die obige Lösung des Chlorsilbers in unterschwefligsaurem Natron, nach der Abscheidung von a erkältet, liefert kleine harte, stark glänzende, platte 6seitige Säulen, mit 2 Flächen zugeshärft; von süßem Geschmack, beim Erhitzen unter Schmelzung sich schwärzend und Schwefelsilber liefernd, wenig in Wasser löslich. HERSCHEL. — 2. Man fügt zu wässrigem unterschwefligsauren Natron so lange neutrale salpetersaure Silberlösung, als sich ein Niederschlag bildet; der anfangs flockige Niederschlag wird bald krystallisch, bräunt sich etwas beim Waschen, und erscheint nach dem Trocknen als ein schmutzig weisses Krystallpulver. Er schwärzt sich beim Kochen mit Wasser; auch schwärzt er sich an der Luft, und löst sich dann nicht mehr völlig in unterschwefligsaurem Natron, in welchem er sich in unzersetztem Zustande völlig zu Salz a löst, so wie er auch in Ammoniak leicht löslich ist, aber schwierig in Wasser. LENZ.

	Krystallisirt.		LENZ.
NaO	31,2	12,37	12,29
AgO	116	46,00	45,68
28202	96	3,06	38,20
HO	9	3,51	3,83
	252,2	100,00	100,00

D. *Schwefligsaures Silberoxyd-Natron*. — Wie die Kaliverbindung.

E. *Chlor-Silbernatrium*. — 1. Schmelzendes Kochsalz löst Chlorsilber auf; das Gemisch erstarrt bei dunkler Glühhitze zu einem durchsichtigen, schwach gefärbten Glase, von salzigem, nicht metallischem Geschmack, sich im Lichte violett färbend, durch Wasser zersetzbar. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 54, 261). — 2. Durch Sättigung einer kochenden concentrirten Kochsalzlösung mit gefällttem Chlorsilber erhält man eine Lösung von Chlor-Silbernatrium im wässrigen Chlornatrium, aus welcher beim Erkalten das Chlor-Silbernatrium, mit etwas freiem Chlornatrium gemengt, anschießt. — Eine verdünntere Kochsalzlösung nimmt zwar beim Kochen ebenfalls Chlorsilber auf, lässt es aber beim Erkalten als solches fallen, da das überschüssige Wasser zersetzend auf das Chlorsalz wirkt. — Würfel, von denen des Kochsalzes nicht zu unterscheiden, sich nicht im Lichte schwärzend. — Zerfällt unter Wasser in Chlorsilber und in verdünnte Kochsalzlösung; bildet mit fast gesättigter Kochsalzlösung eine Lösung, aus welcher Wasser Chlorsilber fällt, welche aber weder durch Eisenvitriol, noch durch Kali niedergeschlagen wird. WETZLAR (*Schw.* 51, 371; 53, 97). — 3. BECQUEREL erhielt die Verbindung auf galvanischem Wege in Oktaedern und Tetraedern (I, 354).

#### Silber und Baryum.

A. *Silber-Baryum*. — a. CLARKE (*Gib.* 62, 373) erhielt vor dem Knallgasgebläse aus Silber und Baryt eine grau-weiße, sehr glänzende, harte und sehr dehnbare Legirung, die an der Luft nach einiger Zeit zu einem Pulver zerfiel. — b. LAMPADIUS (*Schw.* 15, 146) bereitete durch Weisglühen von 4 Th. Silber mit 4 Baryt und 1 Kohlenpulver ein Metall, welches an der Luft zu Baryt und zu Silberoxyd [?] zerfiel.

B. *Chlor-Silberbaryum*. — Auf galvanischem Wege (I, 354) in Oktaedern und Tetraedern erhalten. BECQUEREL.

#### Silber und Strontium.

*Unterschwefligsaurer Silberoxyd-Strontian*. — Chlorsilber mit wässrigem unterschwefligsauren Strontian über-gossen, verwandelt sich in ein weißes Pulver, sehr wenig in überschüssigem unterschwefligsauren Strontian löslich, aber leicht in Ammoniak, zu einer äußerst süßen Flüssigkeit. HERSCHEL.

## Silber und Calcium.

**A. Unterschwefligsaurer Silberoxyd-Kalk.** — a. Wässriges unterschwefligsaures Natron, mit Chlorsilber gesättigt, gibt beim Schütteln mit viel Weingeist einen weissen Niederschlag, welcher mit Weingeist gewaschen wird, bis alles Chlornatrium entzogen ist, dann ausgepresst und im Vacuum getrocknet. — Weiss, sehr süß, durch gelindes Erhitzen zersetzbar; leicht in Wasser löslich, bis auf einen Rückstand, von der Zersetzung während des Trocknens herrührend. **HERSCHEL.**

b. Fügt man zu der mit Chlorsilber gesättigten Lösung des unterschwefligsauren Natrons noch mehr Chlorsilber, so verwandelt sich dieses sogleich in ein weisses voluminöses Krystallmehl. Aus dem Waschwasser scheiden sich bei geringem Abdampfen stark geschobene Tafeln des Salzes aus. — Das Salz zersetzt sich ein wenig beim Aufbewahren. Es löst sich sehr wenig in Wasser, reichlich in Ammoniak, zu einer sehr süßen Flüssigkeit. **HERSCHEL.**

**B. Chlor-Silbercalcium.** — Das Chlorsilber löst sich in concentrirter Chlorcalcium-Lösung. **WETZLAR.**

## Silber und Silicium.

**A. Silicium-Silber.** — Das Silber gibt mit Silicium vor dem Löthrohre ein geschmeidiges Gemisch, welches beim Auflösen in Säuren etwas Kieselerde läßt. **BERZELIUS (Pogg. 1, 220).**

**B. Kohlenstoff-Silicium-Silber.** — Silber, mit Kieselerde und Kienrufs dem Essenfeuer ausgesetzt, nimmt etwas Silicium und Kohlenstoff auf. **STROMEYER.**

**C. Fluor-Silicium-Silber.** —  $\text{AgF}$ ,  $\text{SiF}_3$ . — Die bis zur Syrupdicke abgedampfte Lösung des Silberoxyds in Kieselflussssäure gibt körnige, an der Luft zerfließende Krystalle. Ammoniak fällt hieraus ein hellgelbes *basisches Salz*, welches durch überschüssiges Ammoniak in *kieselsaures Silberoxyd* verwandelt wird. **BERZELIUS.**

**D. Das Silberoxyd erteilt den Glasflüssen eine gelbe Farbe.**

## Silber und Tantal.

**Tantalsaures Silberoxyd.** — Weißer, nicht löslicher Niederschlag.

## Silber und Scheel.

**A. Silber-Scheel.** — Blassbraunes, etwas schwammiges und etwas streckbares Gemisch. **DE LUYART.**

**B. Scheelsaures Silberoxyd.** — *Zweifach.* — Aus salpetersaurer Silberlösung fallen zweifach scheelsaure Alkalien



ein wasserfreies weißes Pulver. Dasselbe wird bei schwachem Erhitzen braun, bei stärkerem graubraun, und bei starkem Rothglühen zu einer zusammengebackenen metallglänzenden Masse. In ungeglühtem Zustande löst es sich nicht in Wasser, fast gar nicht in Phosphorsäure und Essigsäure, leichter in Ammoniak und Kali, und, mit bräunlicher Farbe, in Klefsäure. ANTHON (J. pr. Chem. 9, 847).

	ANTHON.		
AgO	116	32,58	31
2WO <sub>3</sub>	240	67,42	69
AgO, 2WO <sub>3</sub>	356	100,00	100

C. *Dreifach-Schwefelscheelsilber*. — AgS, WS<sup>2</sup>. — Dunkelbrauner Niederschlag, der bald schwarz wird, und bei der Destillation Schwefel entwickelt, und einen bleigrauen Rückstand lässt. BERZELIUS.

#### Silber und Molybdän.

A. *Silber-Molybdän*. — 1 Th. Silber bildet mit 2 Molybdän ein graues, körniges, sprödes Gemisch.

B. *Molybdänsaures Silberoxyd*. — Molybdänsaures Kali bildet mit salpetersaurem Silberoxyd einen grünweißen, in Wasser wenig löslichen Niederschlag. RICHTER. — Molybdänsäure gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weißen, flockigen Niederschlag. SCHEEL. — Der Niederschlag löst sich wenig in Salpetersäure. H. ROSE (Pogg. 40, 400).

C. *Dreifach-Schwefelmolybdänsilber*. — AgS, MoS<sup>3</sup>. — Schwarzer Niederschlag, welcher nach dem Trocknen durch den Strich bleigrau und glänzend wird. BERZELIUS (Pogg. 7, 277).

D. *Vierfach-Schwefelmolybdänsilber*. — AgS, MoS<sup>4</sup>. — Tief dunkelbrauner, nach dem Sammeln schwarzer Niederschlag. BERZELIUS (Pogg. 7, 289).

#### Silber und Vanad.

*Vanadsaures Silberoxyd*. — a. *Einfach*. — Neutrales salpetersaures Silberoxyd, durch einfachvanadsaures Ammoniak zersetzt, liefert einen weißen oder blassgelben Niederschlag. Mengt man die Silberlösung mit gepulvertem vanadsauren Ammoniak, so ist der Niederschlag anfangs gelb, wird aber beim Umrühren nach einiger Zeit weiß, beim Erwärmen, oder 24stündigen Hinstellen, des Gemisches wieder gelb, doch blasser, als anfangs. Fällt man die Silberlösung durch das gelöste Ammoniaksalz, so erhält man einen sehr gelatinösen gelben Niederschlag. — Das Salz wird durch Salzsäure nicht vollständig zersetzt; auch wenn man salzsaures Gas über das glühende Salz leitet, bleibt dem Chlorsilber Vanadsäure beige-mischt. Es löst sich in Salpetersäure und in verdünntem Ammoniak, und wird aus letzterer Lösung durch concentrirtes Ammoniak wieder mit gelber Farbe gefällt. BERZELIUS.

b. *Zweifach*. — Morgenroth, schmilzt vor dem Glühen und krystallisirt dann beim Erkalten. Löst sich wenig in Wasser, leicht in Salpetersäure und sehr verdünntem Ammoniak. Letztere Lösung ist blassgelb, und lässt bei freiwilligem Verdunsten Krystalle eines ammoniakalischen Doppelsalzes. **BERZELIUS**.

## Silber und Chrom.

*Chromsaures Silberoxyd*. — a. *Einfach*. — Silberoxyd entzieht dem wässrigen einfachchromsauren Kali Chromsäure, so dass die Flüssigkeit alkalisch wird; aber auch ein großer Ueberschuss des Oxyds entzieht nicht alle Säure, außer, wenn es in Ammoniak gelöst ist. **FISCHER** (*Kastn. Arch.* 9, 351). — 1. Bleibt beim Auskochen des zweifachsauren Salzes mit Wasser als eine dunkelgrüne krystallische Masse, welche bei durchfallendem Lichte grün erscheint, aber ein rothes Pulver gibt. **WARINGTON**. — 2. Die Lösung des zweifachsauren Salzes in wässrigem Ammoniak bedeckt sich bei freiwilligem Verdunsten mit einer dunkelgrünen, metallglänzenden Rinde des einfachsauren Salzes, welche das Licht mit rother Farbe durchfallen lässt und ein rothes Pulver gibt. **WARINGTON** (*Phil. Mag. J.* 11, 489; auch *Ann. Pharm.* 27, 12; auch (*J. pr. Chem.* 12, 338). Man erhält hierbei Schuppen, Blättchen oder feine Nadeln (auch **HAYES** erhielt Nadeln), von brauner, gelbbrauner und graugrüner Farbe, bei durchfallendem Lichte dunkelroth, durch Salzsäure, Kochsalz oder Salmiak sogleich in Chlorsilber zersetzbar, nicht in Wasser, aber in Säuren, Ammoniak und chromsaurem Kali löslich. **FISCHER** (*Kastn. Arch.* 9, 355).

WARINGTON (I).

AgO	116	69,05	68,57
CrO <sub>3</sub>	52	30,95	30,76
AgO, CrO <sub>3</sub>	168	100,00	99,33

Wahrscheinlich gehört hierher auch der aus der neutralen salpetersauren Silberlösung durch einfachchromsaures Kali erhaltene Niederschlag, wiewohl er keine grüne Färbung zeigt. — Dieser Niederschlag ist tief purpurroth, fein krystallisch, und verdunkelt sich im Lichte. Er schmilzt in der äussern Löthrohrflamme zu einer metallglänzenden Kugel, deren Pulver aber noch purpurn ist; in der innern Flamme wird er zu Chromoxyd und Silber reducirt. **VAUQUELIN**. Unter Wasser wirken mehrere Metalle nach längerer Zeit reducirend auf das chromsaure Silberoxyd. Kadmium scheidet daraus reines Silber ab; Zink schwarzbraunes dendritisches, mit Chrom (?) gemengtes Silber; Zinn, Blei und Eisen braunes schwammiges Pulver, außer Silber wohl chromsaures Oxyd haltend, und Arsen ein durch Chromoxyd mehr grün gefärbtes Pulver; Kupfer und Quecksilber wirken sehr schwach, Antimon und Wismuth gar nicht. Im Falle der Zersetzung färbt sich das Wasser durch Chromsäure gelb. **FISCHER** (*Pogg.* 8, 489). — Das einfachchromsaure Silberoxyd wird durch Salzsäure, salzsaure Salze und schwefelsaure Salze zersetzt. **HAYES**. Es löst

sich nicht in Wasser, aber in Säuren, Alkalien und chromsauren Alkalien. FISCHER (*Kastn. Arch.* 9, 355).

b. *Zweifach*. — 1. Eine Silberplatte, in die wässrige Lösung von 3 Th. zweifach- (oder einfach-) chromsaurem Kali und 3 bis 4 Vitriolöl getaucht, bedeckt sich mit scharlachrothen Krystallen. Man entfernt wiederholt den krystallischen Ueberzug, welcher die Wirkung aufhalten würde; das Silber oxydirt sich auf Kosten eines Theils der Chromsäure, welche als Chromoxyd (zum Theil Chromalaun bildend) die Flüssigkeit erst braun, dann grün färbt.

WARINGTON. — Durch die Sonnenwärme des Sommers wird die Bildung der Krystalle äußerst beschleunigt. ZELLER (*Repert* 71, 250). — Schon HELMSAUER (*Repert* 38, 105) erhielt auf diese Weise aus einem wässrigen Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure mit Silber Krystalle, hielt sie aber für schwefel- und chrom-saures Silberoxyd. — 2. Man fällt

salpetersaure Silberlösung durch zweifachchromsaures Kali.

WARINGTON wendet saure Silberlösung an, und erhält einen purpurrothen krystallischen Niederschlag; ZELLER kocht das Gemisch einige Zeit, filtrirt heiß, und erhält so Krystalle. — Schon früher bemerkte VAUQUELIN, dass der aus einer sauren Silberlösung mit einfachchromsaurem Kali erhaltene Niederschlag besonders schön roth ist; dasselbe nahm MOSER an dem mit Silberlösung und zweifachchromsaurem Kali erhaltenen wahr. — Aus einem Gemisch von [saurer?] salpetersaurer Silberlösung und chromsaurem Kali, von dem gefällten chromsaurem Silberoxyd abfiltrirt, erhielt TESCHEMACHER bei längerem Stehen der Flüssigkeit deutliche, unten zu beschreibende Krystalle. — 3. Ein Gemisch von salpetersaurer Silberlösung und

Chromsäure liefert rubinrothe Krystalle. MOSER. — 4. Die Lösung des einfachsauren Salzes in Salpetersäure gibt beim Abdampfen rothe Krystalle. VAUQUELIN. — 5. Auch erhält man

beim Verdunsten der Lösung des Salzes in warmem Wasser rhombische Tafeln, welche bei auffallendem Lichte dunkelbraun, bei durchfallendem kermesinroth sind, WARINGTON; bei auffallendem Lichte stahlgrau, bei durchfallendem rubinroth. MOSER. — 6. Das durch Auskochen des Salzes mit Wasser erhaltene Filtrat setzt beim Erkalten das Salz in rothen Glimmerblättchen ab. WARINGTON.

Das Salz krystallisirt in Blättchen und Säulen des 1 u. 2gliedrigen Systems. *Fig.* 121.  $y : u = 69^\circ 55'$ ;  $y : v = 123^\circ$ ;  $u : v = 101^\circ 5'$ . Sie sind stark metallglänzend, und bei durchfallendem Lichte dunkelroth, wie Rothgiltigerz. TESCHEMACHER (*Phil. Mag. Ann.* 1, 345; auch *Schw.* 50, 254). Nach (1) scharlachrothe rhombische Blättchen, oft mit 2 abgestumpften Ecken, WARINGTON; rubinrothe durchsichtige Säulen, HELMSAUER; nach (2), beim Mischen in der Hitze und Erkalten des Filtrats: glänzende karminrothe glimmerartige Blättchen, ZELLER; nach (2) bei kaltem Mischen: karminrothes Krystallpulver, VAUQUELIN, welches sich unter dem Mikroskop aus rhombischen Blättchen bestehend zeigt, MOSER.

Krystallisirt (1).		WARINGTON.	
AgO	116	52,78	52,95
2CrO <sup>3</sup>	104	47,27	46,90
AgO, 2CrO <sup>3</sup>	220	100,00	99,75

Das Salz liefert vor dem Löthrohr eine dunkel smaragdgrüne Perle, TESCHEMACHER; lässt bei heftigem Glühen Chromoxyd und Silber, HELMSAUER. — Es löst sich wenig, mit lebhaft gelber Farbe in Wasser zu einer lackmusröthenden Flüssigkeit, die beim Verdunsten Krystalle liefert. Beim

Kochen mit Wasser zerfällt es in dunkelgrünes einfachchromsaures Silberoxyd und in eine übersaure Lösung, die beim Erkalten wieder Krystalle von zweifachchromsaurem Silberoxyd liefert. Es löst sich leicht in Salpetersäure und Ammoniak. WARINGTON.

**B. Chromsaures und Silberoxyd - Ammoniak.** —  $\text{NH}^3$ ,  $\text{AgO} + \text{NH}^3$ ,  $\text{CrO}^3$ . — Man löst chromsaures Silberoxyd in warmem concentrirten Ammoniak und lässt zum Krystallisiren erkalten. Gelbe, durchsichtige Krystalle, mit denen des schwefelsauren und selensauren Doppelsalzes isomorph. *Fig. 31.*  $p : e = 127^\circ 47'$ . — Verliert an der Luft noch schneller Ammoniak, als das selensaure Doppelsalz, und färbt sich dadurch roth. Kali fällt aus seiner wässrigen Lösung Knallsilber. E. MITSCHERLICH (*Pogg. 12, 141*). — Aus der Lösung des chromsauren Silberoxyds in Ammoniak fällt Zink metallisches Silber und Chrom; Kadmium bloß Silber; Kupfer fällt schnell ein graues Pulver, wohl Gemenge von Silber und Chromoxyd; Blei fällt zuerst bloß Silber, dann ein schwarzes dendritisches Pulver. Hierbei löst sich keine Spur des fällenden Metalls im Ammoniak, wenn dieses nicht im Ueberschuss vorhanden ist. Zinn, Eisen und Quecksilber sind ohne Wirkung. FISCHER (*Kastn. Arch. 8, 488*).

#### Silber und Uran.

**Uranoxyd-Silberoxyd.** — 1. Aus einem wässrigen Gemisch von salpetersaurem Uranoxyd und überschüssigem salpetersauren Silberoxyd fällt, nicht im Ueberschusse zugefügtes, Ammoniak eine gelbrothe Verbindung, welche sich nach dem Trocknen im Vacuum ohne Veränderung und nur unter Verlust von einer Spur Wasser auf  $180^\circ$  erhitzen lässt, und deren Gehalt an Silberoxyd zwischen 21,65 und 27,89 Proc. wechselt. RAMMELSBURG (*Pogg. 59, 10*). — 2. Essigsäures Uranoxyd-Silberoxyd setzt beim Kochen mit Wasser rothes Uranoxyd-Silberoxyd ab. Dieses wird beim Glühen hellbraun, und zerfällt mit Salzsäure in Chlorsilber und salzsaures Uranoxyd. WERTHEIM (*J. pr. Chem. 29, 231*).

#### Silber und Mangan.

**Uebermangansaures Silberoxyd.** — Die warme Lösung des übermangansauren Kalis, mit salpetersaurer Silberlösung gemischt, liefert beim Erkalten große wasserfreie Krystalle des 2 u. 1gliedrigen Systems. *Fig. 88.*  $u : u = 112^\circ 7'$ ;  $i : u = 93^\circ 12'$ . Sie lösen sich in 109 Th. kaltem Wasser, in viel weniger heißem, und lassen sich bei gelindem Abdampfen wieder erhalten, während beim Kochen der Lösung eine Zersetzung eintritt. MITSCHERLICH (*Pogg. 25, 301*).

#### Silber und Arsen.

**A. Arsen-Silber.** — Nach GEHLEN nehmen 100 Th. pulveriges Silber, mit gleichviel Arsen erhitzt, ohne Feuerent-  
Gmelin, Chemie B. III.

wicklung, ungefähr 16 des letzteren auf, eine zusammenge-  
sinterte, stahlgraue, spröde und feinkörnige Masse bildend.  
— Nach BERGMAN nimmt im Flusse befindliches Silber  $\frac{1}{4}$   
Arsen auf, und wird dadurch gelb und spröde. Silber und  
Chlorsilber wirken in der Hitze nicht auf arsenige Säure. GREHN.

**B. Arsenigsaures Silberoxyd.** — Arsenigsaures Kali oder  
Ammoniak fällt aus der salpetersauren Silberlösung ein gel-  
bes Pulver. Freie arsenige Säure bewirkt nur eine weisse Trübung,  
und erst bei vorsichtigem Zusatz eines Alkalis den gelben Niederschlag.  
— Das gelbe Pulver bräunt sich im Lichte. — Nach dem  
Trocknen in gelinder Wärme ist es noch gelb; hierauf stär-  
ker erhitzt, schwärzt es sich unter Entwicklung von noch  
etwas Wasser und von arseniger Säure (nach MARCET ent-  
steht ein dunkelbraunes basisches Salz); glüht man es in  
einer Glasröhre bis zu deren Erweichen, so sublimirt sich  
noch mehr arsenige Säure, und der Rückstand ist ein Ge-  
menge von arsenfreiem Silber und von arsensaurem Silber-  
oxyd. SIMON (*Pogg.* 40, 419). — Auf der Kohle vor dem Löth-  
rohr liefert das Salz ein Silberkorn. Es löst sich nicht in  
Wasser, aber in Säuren, namentlich in Salpetersäure, und,  
im frischen Zustande, auch in Ammoniak. MARCET (*Ann. Phil.*  
3, 236; auch *Schw.* 13, 116). Es löst sich leichter in Essigsäure,  
als das phosphorsaure Silberoxyd. H. ROSE. — Es löst sich  
unvollständig, unter Hinterlassung eines schmutziggelben Rückstandes, in  
kohlen-saurem, schwefel-saurem und salpetersaurem Ammoniak; unter Sal-  
miaklösung wird es zu Chlorsilber. WITTSTEIN (*Repert* 51, 41). — Das  
arsenigsaure Silberoxyd lässt sich durch wiederholtes Einkochen mit Sal-  
petersäure nicht in arsensaures Silberoxyd verwandeln. LAUGIER u. PE-  
LATIER (*J. Pharm.* 11, 487)

**C. Arsensaures Silberoxyd.** — a. *Drittel.* — Man fällt  
salpetersaure Silberlösung durch Arsensäure, oder durch ein-  
fach-, halb- oder drittel-arsensaures Ammoniak, Kali oder  
Natron. — Arsensäure und einfacharsensaures Kali fällen das Silber-  
oxyd unvollständig, weil die freiwerdende Salpetersäure einen Theil des  
Salzes gelöst behält. SCHEELÉ. Bei Anwendung eines halbarsensauren  
Alkalis wird die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit sauer, Mir-  
scherlich; bei Anwendung des drittelsauren Salzes bleibt sie neutral,  
GRAHAM. — Der Niederschlag reißt etwas salpetersaures Silberoxyd mit  
sich nieder, welches sich durch Waschen nicht ganz entfernen lässt; hält  
jedoch die Flüssigkeit salpetersaures Ammoniak, so mischt sich dem Nie-  
derschlage kein salpetersaures Silberoxyd bei, und hierauf mit reiner Sil-  
berlösung zusammengebracht, nimmt er auch nichts davon auf; also ver-  
mag das arsensaure Silberoxyd bloß im Augenblicke der Fällung Silber-  
salpeter zu binden. GRAHAM. — Dunkel braunrother Niederschlag.  
— Schmilzt, in einer Retorte bis zu ihrem Erweichen ge-  
glüht, ohne Zersetzung, zu einer braunen, an den Kanten  
durchscheinenden Masse; wird bei noch heftigerem Glühen  
im verschlossenen Tiegel zu metallischem Silber. SCHEELÉ.  
Gibt auf der Kohle vor dem Löthrohr arsenhaltiges Silber.  
SIMON. — Wird durch Salzsäure in Chlorsilber verwandelt.  
Löst sich nicht in Wasser, aber in wässrigem Ammoniak.

**SCHÉELE** (*Opusc.* 2, 52). — Löst sich leicht in kohlensaurem Ammoniak, aber selbst beim Erwärmen nicht in schwefel-, salpeter- oder bernsteinsäurem Ammoniak. **WITTSTEIN**. Löst sich sehr wenig in salpetersäurem Ammoniak, leichter in Essigsäure. **GRAHAM**.

			SMITHSON.
3AgO	348	75,16	76,69
AsO <sub>5</sub>	115	24,84	23,81
3AgO, AsO <sub>5</sub>	463	100,00	100,00

b. **Saures**. — Wässrige Arsensäure wirkt nicht auf das Silber; schmelzende bildet mit ihm unter Sublimation von arseniger Säure ein fast durchsichtiges, farbloses Glas, aus welchem Wasser Arsensäure nebst wenig Silberoxyd aufnimmt, das braunrothe Salz a zurücklassend. **SCHÉELE**.

**D. Dreifach-Schwefelarsensilber**. — a. **Zwölftelsaures**. — 12AgS, AsS<sup>3</sup>. — Fällt beim Vermischen einer Lösung des Chlorsilbers in Ammoniak mit einer überschüssigen Lösung des Operments in wässrigem Kali mit dunkelgelber Farbe nieder. Bei Ueberschuss der Chlorsilberlösung scheidet sich bloß Schwefelsilber ab. **BERZELIUS**.

b. **Drittelsaures**. — 3AgS, AsS<sup>3</sup>. — Findet sich als *lichtes Rothgiltigerz* — 3 At. Schwefelsilber schmelzen mit 1 At. Dreifachschwefelarsen unter Feuerentwicklung zu einer durchscheinenden, cochenillrothen Masse zusammen. Dieselbe entwickelt, in einem Strom von Wasserstoffgas geschmolzen, zuerst Schwefelarsen, dann Arsen; erstarrt hierauf und verliert die letzten Antheile des Arsens nur schwierig. **WÖHLER** (*Ann. Pharm.* 27, 159).

*Lichtes Rothgiltigerz, Arsensilberblende*. — Xsystem 3 u. 3gliedrig. Grundform, stumpfes Rhomboeder *Fig.* 141;  $r^3 : r^5 = 107^\circ 36'$ ; *Fig.* 135, 145, 148, 158 u. a. Gestalten. Wenig härter als Steinsalz. *Spec. Gew.* 5,53 bis 5,59. Halbdurchsichtig; demantglänzend; cochenill- oder kermesin-roth, von morgenrothem Strich. Schmilzt auf der kühle vor dem Löthrohr, den Geruch nach Arsen und schwefliger Säure verbreitend, zu einem schwarzen, spröden Metallkorn, welches schwierig für sich, leicht mit kohlensaurem Natron, ein reines Silberkorn liefert. Kalllauge schwärzt das Pulver durch Ausziehen des Schwefelarsens. Erwärnte Salpetersäure schwärzt das Pulver, und löst es unter Rücklassung von Schwefel und arseniger Säure.

	<i>Lichtes Rothgiltigerz.</i>		H. ROSE (von Joachimsthal).
3Ag	324	65,45	64,67
Sb			0,69
As	75	15,15	15,09
6S	96	19,40	19,51
3AgS, AsS <sup>3</sup>	495	100,00	99,96

Ueber den, mit dem lichten Rothgiltigerz verwandten *Xanthokon* s. **BECKTHAUP** u. **PLATTNER** (*J. pr. Chem.* 20, 67).

c. **Halbsaures**. — 2AgS, AsS<sup>3</sup>. — Durch Erhitzen von d. Schwarze metallische Masse von hellbraunem Pulver, welche sich durch Erhitzen bei abgehaltener Luft nicht verändert. **BERZELIUS**.

d. **Einfachsaures**. — AgS, AsS<sup>3</sup>. — Die gesättigte Lösung des Operments in Hydrothionnatron gibt mit salpeter-

saurem Silberoxyd einen hellbraunen, bald schwarz werden- den Niederschlag, der, in verschlossenen Gefäßen erhitzt, Operment entwickelt, dann schmilzt, und unter Verlust von noch mehr Operment zu c wird. **BERZELIUS** (*Pogg.* 7, 150).

**E. Fünffach-Schwefelarsensilber.** —  $3\text{AgS}$ ,  $\text{AsS}^5$  und  $2\text{AgS}$ ,  $\text{AsS}^5$ . — Sowohl das drittel-, als das halb-saure Fünffach-Schwefelarsennatrium färbt die Silberlösung zuerst dunkelbraun und fällt dann eine schwarze Masse, die ein braunes Pulver gibt, und die beim Erhitzen an der Luft durch Verbrennen des Schwefelarsens zu Schwefelsilber wird, bei abgehaltener Luft in der Rothglühhitze, ohne Schwefel oder Schwefelarsen zu entwickeln, schmilzt, und beim Erkalten zu einem grauen, metallglänzenden, etwas ductilen Kuchen erstarrt. **BERZELIUS** (*Pogg.* 7, 29).

#### Silber und Antimon.

**A. Antimon-Silber.** — Findet sich natürlich. — 1. Durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle erhält man ein silberweißes sprödes Gemisch von geringerem spec. Gew., als die Rechnung als das mittlere angibt. Es verliert beim Glühen an der Luft das Antimon, welches sich oxydirt und verflüchtigt. Doch bleibt nach v. **BONSDORFF** 0,1 Proc. desselben hartnäckig beim Silber zurück, und ertheilt ihm ein mattes, grauliches Ansehen; es lässt sich durch die Cupellation mit Blei entfernen. — 2. Fällt man salpetersaure Silberlösung durch Antimon, so bilden sich gegen das Ende breite, spröde, glänzende Blätter von Antimon-silber; dasselbe schmilzt nicht bei starkem Glühen, weil die sich bildende antimonige Säure zwischen den Silbertheilchen gelagert bleibt, und ihre Vereinigung hindert, bis sie durch anhaltendes Blasen verflüchtigt ist. **FISCHER** (*Pogg.* 10, 606; *Kastn. Arch.* 13, 224).

**Natürliches Antimonsilber.** — Xsystem 8 u. 8gliedrig. 6seitige Säulen mit abgestumpften Seitenkanten; Skalenoeider (*Fig.* 147), denen des Kalkspaths ähnlich. **BREITHAUP** (*Pogg.* 7, 527; *Schw.* 52, 169). Spec. Gew. 9,4 bis 9,8. Härter als Kalkspath. Silberweiß. Schmilzt auf der Kohle vor dem Löthrohr leicht, unter Verbreitung von Antimonrauch, welcher die Kohle beschlägt, zu einem grauen, spröden Metallkorn, welches bei längerem Blasen weißer wird, und beim Erkalten unter Aufglühen zu einem krystallischen Korne erstarrt, und welches bei noch längerem Blasen zu reinem Silber wird. Gibt, in einer Röhre erhitzt, ein Sublimat von Antimonoxyd, und umgibt sich mit gelbem, verglasten Antimonoxyd. **BERZELIUS**. — Zerfällt mit Salpetersäure in salpetersaure Silberlösung und ungelöstes salpetersaures Antimonoxyd.

	Antimonsilber.		KLAPROTH.				KLAPROTH.		
	At.		a.	b.	At.				
Ag	4	432	77,01	76	77	6	648	83,4	84
Sb	1	129	22,99	24	23	1	129	16,6	16
Ag <sup>4</sup> Sb		561	100,00	100	100	Ag <sup>6</sup> Sb	777	100,0	100

a ist grobkörnige Antimonsilber von Wolfach; b blättrigkörniges von Andreasberg. — c feinkörniges von Wolfach.

**B. Antimonsaures Silberoxyd.** — Weißer, nicht in Wasser löslicher Niederschlag. **BERZELIUS**.

**C. Dreifach - Schwefelantimon Silber. — a. Polybasit. —**

9AgS, SbS<sup>3</sup>. Ein Theil des Silbers durch Kupfer, ein Theil des Antimons durch Arsen vertreten. — Regelmässig 6seitige Säule, gerade abgestumpft. Spec. Gew. des von Durango = 6,214. Bruch uneben, ohne Blätterdurchgänge. Härter als Steinsalz. Stark glänzend; eisenschwarz, von gleichem Pulver. H. Rose (Pogg. 15, 578; 28, 154). Verknistert etwas vor dem Löthrohr, schmilzt sehr leicht und gibt schweflige Säure und Antimonbeschlagnag, zum Theil auch Arsenrauch, besonders mit kohlensaurem Natron; färbt die Flüsse nach Art des Kupfers.

Zn	H. Rose.				H. Rose.				H. Rose.			
	At.	a. At.			b. At.				c.			
Fe		0,06			0,59				0,29			
Cu	30 990	9,63	9,93	4 128	3,75	3,04	6 192	4,12	4,11			
Ag	60 6480	63,03	61,29	23 244	72,78	72,12	30 3210	69,50	69,99			
Sb	4 516	5,02	5,09			0,25	3 387	8,30	8,39			
As	5 375	3,65	3,74	8 225	6,59	6,23	1 75	1,61	1,17			
S	120 1920	18,67	17,04	36 576	16,88	16,83	48 768	16,47	16,35			
	10281	100,00	100,15	34.3	100,00	99,70	4662	100,00	100,30			

a ist Polybasit von Durango in Mexico =  $9[(\frac{1}{3}\text{Cu}, \frac{1}{3}\text{Ag})\text{S}] + (\frac{1}{3}\text{Sb}, \frac{1}{3}\text{As})\text{S}^3$ . — b. Von Schemnitz =  $9[(\frac{1}{3}\text{Cu}, \frac{2}{3}\text{Ag})\text{S}] + \text{AsS}^3$ . — c. Von Freiberg =  $9[(\frac{1}{3}\text{Cu}, \frac{1}{3}\text{Ag})\text{S}] + (\frac{1}{3}\text{Sb}, \frac{1}{3}\text{As})\text{S}^3$ . Die vorstehenden Berechnungen zeigen, dass die Annahme zulässig ist, nach welcher sich im Polybasit AgS und CuS, und nicht, wie H. Rose vorzieht, Ag<sub>2</sub>S und Cu<sub>2</sub>S vertreten. — Ueber spec. Gew. und Silbergehalt verschiedener Arten von Polybasit s. WEISENBACH (J. techn. Chem. 10, 208).

b. Sprödglasserz oder Schwarzgiltigerz. — 6AgS, SbS<sup>3</sup>. — Xsystem 2 u. 2gliedrig Fig. 70; u' : u = 115° 39'; wenig spaltbar nach u und t. Von der Härte des Steinsalzes; milde. Spec. Gew. 6,275 H. Rose. — Dunkelbleigrau bis eisenschwarz, von schwarzem Pulver. — Gibt beim Erhitzen in einer offenen Röhre sublimirtes Antimonoxyd; zum Theil auch arsenige Säure. Gibt auf der Kohle unter leichter Schmelzung einen weißen Beschlag, und zuweilen Arsengeruch, und lässt bei der Behandlung mit der äußern Flamme ein Silberkorn. Löst sich leicht in warmer Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel und salpetersaurem Antimonoxyd. Theilt, sich schwärzend, kochender Kalilauge Schwefelantimon mit, daraus durch Säuren mit pomeranzengelber Farbe fällbar. v. KOBELL.

Sprödglasserz, von Schemnitz.				H. Rose.
Cu				0,61
6Ag	648		70,36	68,54
Sb	129		14,01	14,68
9S	144		15,63	16,42
	921		100,00	100,28

Ueber den Silbergehalt verschiedener Arten von Sprödglasserz s. WEISENBACH (J. techn. Chem. 10, 209).

c. Dunkles Rothgiltigerz oder Antimon Silberblende. — 3AgS, SbS<sup>3</sup>. — Mit dem lichten Rothgiltigerz isomorph und auch in den meisten übrigen Eigenschaften übereinkommend. r<sup>3</sup> : r<sup>5</sup> (Fig. 141) = 108° 20'. Spec. Gew. 5,7 bis 5,9. Durchscheinend; braunroth bis dunkelbleigrau, von cochenillrothem Pulver. — Verknistert etwas vor dem Löthrohr auf der Kohle, schmilzt mit Geruch nach schwefliger Säure und unter Verbreitung von Antimonrauch, und lässt bei längerem Blasen mit der äußern Flamme ein reines Silberkorn. BERZELIUS. Liefert, in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, Hydrothiongas, und lässt 81,48 Proc. Antimon Silber. v. BONDORFF (Schw. 34, 225). Sein Pulver schwärzt sich in warmer Salpetersäure und lässt zuletzt Schwefel mit salpetersaurem Antimonoxyd; an kochende Kalilauge tritt es unter Schwärzung Schwefelantimon ab.



Ein *künstliches Rothgiltigerz*, ebenfalls von rothem Pulver, wird erhalten beim Glühen von Fünffachschwefelantimon Silber in einer Retorte. RAMMELSBURG.

			BONSDORFF. Andreasberg.	VÖHLER. Mexico.	BÖTTGER. Mexico.	RAM- MELS- BERG. Künstlich.
<i>Dunkles Rothgiltigerz.</i>						
3Ag	324	59,02	58,95	60,2	57,45	57,94
Sb	129	23,49	22,85	21,8	24,59	23,04
8S	96	17,49	16,61	18,0	17,76	19,02
Bergart.			0,30			
	549	100,00	98,71	100,0	99,80	100,00

Ueber den Silbergehalt verschiedener Arten von lichtem und dunkelm Rothgiltigerz s. WEISSENBACH (*J. techn. Chem.* 10, 210).

d. *Miargyrit.* —  $\text{Ag}_8\text{SbS}_3$ . — Xsystem 2 u. 1gliedrig. Spec. Gew. 5,3; weich und milde; undurchsichtig; dunkelbleigrau bis eisenschwarz, von dunkel kirschrothem Pulver. — Schmilzt leicht beim Erhitzen, und gibt in einer offenen Röhre schweflige Säure und sublimirtes Antimonoxyd; liefert auf der Kohle mit kohlensaurem Natron zuletzt ein Silberkorn.

		<i>Miargyrit.</i>	H. ROSE (von Bräunsdorf).
Fe			0,62
Cu			1,06
Ag	108	35,58	36,10
Sb	129	42,86	39,14
4S	64	21,26	21,95
	301	100,00	99,17

D. *Fünffach - Schwefelantimon Silber.* — Die Lösung des Fünffachschwefelantimonnatriums, allmählig mit einer ungenügenden Menge von Silberlösung versetzt, gibt einen braunschwarzen, nach dem Trocknen braunen Niederschlag. Derselbe, bei  $130^\circ$  getrocknet, dann in einer Retorte geglüht, entwickelt Schwefel nebst einer Spur schwefliger Säure und lässt 96,17 Proc. künstliches Rothgiltigerz. — Er wird in Kalilauge zu Schwefelsilber; die gelbe Flüssigkeit gibt mit Säure einen starken Niederschlag von Fünffachschwefelantimon, ohne Entwicklung von Hydrothion. RAMMELSBURG (*Pogg. Zt.* 218).

Daselbe Salz, jedoch mit Antimonsäure gemengt, erhält man bei längerem Kochen von Spießglanzschwefel mit überschüssiger salpetersaurer Silberlösung, wobei er erst braun, dann schwarz wird. RAMMELSBURG.  $8\text{SbS}^5 + 15\text{AgO} = 5(3\text{AgS}, \text{SbS}^5) + 3\text{SbO}^5$ .

			RAMMELSBURG.
3Ag	324	55,77	57,70 bis 55,21
Sb	129	22,20	
8S	128	22,03	22,95 21,88
	581	100,00	

Tröpfelt man umgekehrt die Lösung des Schlippechen Salzes in überschüssige Silberlösung, und kocht einige Zeit, so erhält man eine lackmusröthende Flüssigkeit und einen schwarzen Niederschlag =  $8\text{AgS} + \text{SbO}^5$ . Kochendes Kali zieht aus ihm die Antimonsäure aus, und lässt das Schwefelsilber. Bei gelindem Erhitzen verwandelt er sich zum Theil in Silber; bei stärkerem Erhitzen bis zum Glühen in verschlossenen Gefäßen entwickelt er viel schweflige Säure, keinen Schwefel, backt zusammen, gibt ein Sublimat von Antimonoxyd, und lässt ein Gemenge von Silber, Schwefelsilber, Antimonoxyd und künstlichem Rothgiltigerz. RAMMELSBURG.

E. *Silber-Antimon-Kalium.* — Wird wie das Kupferantimonkalium bereitet. Stahlgrau, lebhaft glänzend, brüchig,

noch flüchtiger als die Kupferverbindung, sehr viel Kalium haltend. **SERULLAS** (*Ann. Chim. Phys.* 21, 199).

### Silber und Tellur.

**A. Tellur-Silber.** — Findet sich natürlich. Das von Kolywan: Stumpfes Rhomboeder; geschmeidig, gibt beim Rösten Rettiggeruch und beim Erhitzen in einer Röhre ein Sublimat von Selen. **Hess** (*Pogg.* 29, 407). — Das von der Sawodinski-Grube: Grobkörnige Massen von 8,412 bis 8,565 spec. Gew.; etwas härter als Steinsalz; etwas geschmeidig; stark glänzend; zwischen bleigrau und stahlgrau. Liefert, in einer offenen Röhre geglüht, ein weißes Sublimat, das sich zum Theil fortblasen lässt, zum Theil zu feinen Tropfen zusammenzieht. Schmilzt auf der Kohle zu einer schwarzen Kugel, die beim Erkalten auf der Oberfläche viele Dendriten und Kugeln von Silber zeigt. Liefert bei längerem Blasen mit kohlenensaurem Natron reines Silber. Löst sich in Phosphorsalz in der innern Flamme zu einer klaren Kugel, die beim Erkalten opalisirend, oder bei stärkerem Zusatz von Erz gelb bis graugelb wird; nach dem Schmelzen in der äußern Flamme bleicht die Kugel auch beim Erkalten wasserhell. Löst sich langsam in kalter, schneller in heißer Salpetersäure; aus der Lösung schießt nach einiger Zeit tellurigsaurer Silberoxyd an. **G. Rose** (*Pogg.* 18, 64). — Von Nagyag: Ganz dem sibirischen ähnlich, auch im Verhalten vor dem Löthrohr; von 8,31 bis 8,45 spec. Gew. **W. Petz** (*Pogg.* 57, 470).

<i>Tellursilber.</i>				<b>G. ROSE.</b> Sawodinski.	<b>PETZ.</b> Nagyag.
Fe				0,24 bis 0,50	Fe, Pb, S Spur
Ag	108	62,79	62,42	62,32	61,55
Au					0,69
Te	64	37,21	36,96	36,89	37,76
AgTe	172	100,00	99,62	99,71	100,00

**B. Tellurigsaurer Silberoxyd.** — a. *Einfach.* —  $\text{AgO}$ ,  $\text{TeO}^2$ . — Durch doppelte Affinität. Gelbweißer Niederschlag, in Ammoniak löslich, bei dessen Verdunsten ein blaugraues basisches Salz niederfällt. **BERZELIUS**. — b. *Zweifach?* — Scheidet sich aus der Lösung des natürlichen Tellursilbers in Salpetersäure nach einiger Zeit in kleinen diamantglänzenden, zugespitzten, quadratischen Säulen ab. *Fig. 29. o : o'* ungefähr =  $107^\circ$ . Nicht in Wasser löslich. Da die Lösung hinterher Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd gibt, so muss das Salz auf 1 At. Silberoxyd mehr als 1 At. tellurige Säure enthalten. **G. ROSE** (*Pogg.* 18, 60).

**C. Tellursaures Silberoxyd.** — a. *Drittel.* — 1. Die Lösung des Salzes c in Ammoniak, mit ammoniakalischem salpetersauren Silberoxyd gemischt und abgedampft, lässt ein schwarzbraunes Salz. — 2. Salpetersaure Silberlösung, bei großer Verdünnung durch zweifachtellursaures Kali gefällt, gibt zuerst einen rothgelben Niederschlag, der aber bald schwarzbraun wird. **BERZELIUS**.

<b>BERZELIUS (I).</b>			
3AgO	348	79,82	79,8
TeO <sub>3</sub>	88	20,18	20,2
3AgO, TeO <sub>3</sub>	436	100,00	100,0

b. *Zweidrittel.* —  $3\text{AgO}$ ,  $2\text{TeO}^2$ . — Bleibt beim Auskochen des Salzes c mit Wasser als wasserfreies, leberbraunes Pulver. BERZELIUS.

c. *Einfach.* —  $\text{AgO}$ ,  $\text{TeO}^2$ . — Man mischt concentrirte Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und einfachtellursaurem Kali. Dunkelgelber Niederschlag. Er zerfällt mit Wasser, besonders mit kochendem, unter immer dunklerer Färbung, in sich auflösendes saures Salz und zurückbleibendes drittelsaures. Er löst sich in Ammoniak ohne Farbe. BERZELIUS.

d. *Zweifach.* — Durch doppelte Affinität mit concentrirten Lösungen. Rothgelbe voluminöse Flocken. BERZELIUS.

e. *Vierfach.* — Wie d. BERZELIUS.

D. *Zweifach-Schwefeltellursilber.* —  $3\text{AgS}$ ,  $\text{TeS}^2$ . — Durch doppelte Affinität. Der schwarze voluminöse Niederschlag wird nach dem Trocknen unter dem Polirstahl metallglänzend; er gibt bei der Destillation Schwefel und lässt eine geschmolzene bleigraue Metallkugel, wohl von Tellursilber, so weich und geschmeidig wie Blei, die sich beim Schmelzen an der Luft nicht verändert. BERZELIUS.

E. *Chlor-Tellursilber.* — Tellur schmilzt mit Chlorsilber zu einer weissen metallglänzenden harten Masse von krystallischem Bruche zusammen. BERZELIUS.

#### Silber und Wismuth.

*Wismuth-Silber.* — Beide Metalle lassen sich leicht zu einem spröden, blättrigen Gemisch von der Farbe des Wismuths zusammenschmelzen, dessen spec. Gewicht bei gleichen Theilen nach MUSSCHENBROEK 10,709 beträgt, und welches, an der Luft erhitzt, unter Verwandlung des Wismuths in ein glasiges Oxyd, zu Silber wird. — Das Gemisch von 1 Th. Silber und 1 Wismuth dehnt sich beim Erstarren nicht aus; aber wohl das von 1 Th. Silber und 2 Wismuth, welches stahlgrau und blättrig ist. MARX (*Schw.* 58, 471).

#### Silber und Zink.

*Silber-Zink.* — Die Vereinigung erfolgt leicht und ohne Feuerentwicklung. 1 Th. Silber liefert mit 2 Zink ein etwas dehnbares Gemisch, von feinkörnigem Bruch, minder bläulich, als Zink. GEHLEN. — Beim Fällen der salpetersauren Silberlösung mittelst Zinks erhält man Zinksilber, welches schwierig schmilzt, weil sich das gebildete Zinkoxyd zwischen das Silber lagert. FISCHER (*Kastn. Arch.* 13, 224).

#### Silber und Zinn.

A. *Silber-Zinn.* — Die Vereinigung erfolgt leicht und ohne Feuerentwicklung. GEHLEN. 1 Th. Silber bildet mit  $\frac{1}{4}$

Zinn ein hartes, mit 2 Zinn, nach GEHLEN, ein geschmeidiges Gemisch. Die Verbindung hat eine das Mittel übersteigende Dichtigkeit, körniges Gefüge und oxydirt sich leicht. Durch Destillation der gefeilten Legirung mit Aetzsublimat lässt sich die Scheidung des Silbers vom Zinn am besten bewerkstelligen. BRZELIUS (*Lehrb.*).

**B. Zinnsaures Silberoxydul?** — *Silberpurpur.* — 1. Man bereite folgende 8 Lösungen:  $\alpha$ .  $4\frac{1}{2}$  Loth Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. mit 27 Loth Wasser verdünnt, in einer zu  $\frac{3}{4}$  damit gefüllten, mit kaltem Wasser umgebenen Flasche mit 1 Loth feinzerschnittenem Zinn unter öfterm Schütteln 24 Stunden lang zusammengestellt, dann vom ungelöst gebliebenen Zinn abgossen und mit  $16\frac{1}{2}$  und 28 Loth Wasser verdünnt. —  $\beta$ . 30 Gran ganz reines Silber in Salpetersäure gelöst, durch Abdampfen von der überschüssigen Säure befreit, und in 30 Loth Wasser gelöst. —  $\gamma$ . 180 Gran reines Vitriolöl mit  $7\frac{1}{2}$  Loth Wasser verdünnt. — Zuerst gießt man unter Umrühren  $\beta$  in  $\alpha$ ; die Flüssigkeit wird nach einigen Minuten gelb, dann braun, dann braunroth, dann dunkelpurpurbraun. Sobald sie nicht mehr dunkler wird, fügt man  $\gamma$  unter Umrühren hinzu. (Ohne den Zusatz von  $\gamma$  würde das Gemisch allmählig blassgelb werden mit nur geringem Niederschlag.) Es setzt sich ein dunkelpurpurbrauner Niederschlag ab, den man aussüßt und trocknet. — Dieser Purpur färbt die Glasrösse nicht. FRICKE (*Pogg.* 12, 285). — Man kann auch die Flüssigkeit  $\alpha$ , welche salpetersaures Zinnoxidul enthält, durch Füllen von salzsaurem Zinnoxidul mit etwas überschüssigem salpetersauren Bleioxyd bereiten; das unzersetzt bleibende Bleisalz macht die Flüssigkeit haltbarer. FISCHER. — 2. Salpetersaure Silberlösung, mit Ammoniak übersättigt, dann mit salzsaurem Zinnoxidul gemischt, liefert einen braunschwarzen Niederschlag. — Der Silberpurpur wird nicht verändert durch Ammoniak oder kochende Salzsäure. FISCHER (*Schw.* 56, 368).

Eine Zinnstange, in die Lösung von 1 Th. Silbersalpeter in 12 Wasser getaucht, schwärzt sich sogleich, und bekommt einen grauen Bart, von welchem aus gegen die Oberfläche weisse Theilchen ausstrahlen, die dem Zinnoxid ähnlich sind, sich aber im Sonnenlichte verdunkeln und dunkelviolett färben. FRICKER (*Pogg.* 47, 1).

#### Silber und Blei.

**A. Silber-Blei.** — Weiches, bleifarbenes Gemisch, dessen Blei sich beim Erhitzen an der Luft in verglastes Oxyd verwandelt, und auch die übrigen etwa mit dem Silber verbundenen unedlen Metalle, wie Kupfer, disponirt, sich zu oxydiren, und mit dem Bleiglase zu vereinigen, und im geschmolzenen Zustande in die poröse Unterlage, die *Capelle*, zu dringen. *Cupellation, Abtreiben.* — Ein Gemisch aus viel Blei und wenig Silber setzt, nach dem Schmelzen langsam abgekühlt, körnige Krystalle von fast silberfreiem Blei ab, während die silberreichere Legirung noch flüssig bleibt. PATTERSON (*J. pr. Chem.* 10, 321). — Beim Fällen der salpetersauren Silberlösung durch Blei erhält man Bleisilber. FISCHER (*Kastn. Arch.* 13, 224).

**B. Silberoxyd-Bleioxyd.** — Ein wässriges Silbersalz, mit überschüssigem Bleisalz gemischt, gibt mit Kali einen gelben Niederschlag, welchem sich durch Behandeln mit mehr Kali das in Ueberschuss gefällte Bleioxyd entziehen lässt. — Der gelbe Niederschlag schwärzt sich im Lichte; er zerfällt beim Glühen in Bleioxyd und Silber; er wird beim Glühen in Wasserstoffgas zu leicht schmelzbarem Silberblei

reducirt; er löst sich leicht in Salpetersäure, nicht in Kali. WÖHLER (*Pogg.* 41, 344).

			WÖHLER.
2PbO	224	65,88	65,77
AgO	116	31,12	31,23
2PbO, AgO	340	100,00	100,00

**C. Schwefel-Silberblei.** — Bleiglanz, mit Schwefelsilber im Kohlentiegel weissgeglüht, liefert, neben metallischem Silber, ein feinkörniges, dem Bleiglanz ähnliches Schwefelsilberblei. FOURNET.

**D. Unterschweifigsäures Silberoxyd-Bleioxyd.** — Wässriger unterschweifigsaurer Silberoxyd-Kalk gibt mit salpetersaurer Bleilösung einen weissen Niederschlag. HERSCHEL.

**E. Schwefel-Antimonsilberblei.** — *Schilfglaserz.* — Gerade rhombische Säule *Fig. 61*;  $u' : u = 100^\circ$ . PHILLIPS. *Spec. Gew.* 6,194. Zwischen stahlgrau und schwärzlich bleigrau. Verbreitet vor dem Löthrohr den Geruch nach schwefliger Säure, beschlägt die Kohle mit Antimon- und Blei-Oxyd und liefert ein Silberkorn. HAUSMANN u. WÖHLER (*Pogg.* 46, 147).

	<i>Schilfglaserz.</i>		WÖHLER.
Fe			0,11
Cu			1,22
3Pb	312	32,43	30,61
2Ag	216	22,45	22,93
2Sb	258	26,82	27,39
11S	176	18,30	18,74
3PbS, 2AgS, 2SbS <sub>3</sub>	962	100,00	101,00

WÖHLER und BRAZILIUS haben andre Formeln über dieses Erz aufgestellt.

Ueber liches und dunkles Weissgiltigerz, so wie über Silberwismutharz, von welchen neuere Analysen abzuwarten sind, vgl. KLAPROTH (*Beiträge* 1, 166 u. 173; 2, 291) und FOURNET (*Ann. Chim. Phys.* 62, 242).

### Silber und Eisen.

**A. Silber-Eisen.** — Beim Zusammenschmelzen beider Metalle erhält man eine untere Lage von  $\frac{1}{310}$  Eisen haltendem vom Magnete anziehbaren Silber, und eine obere Lage, von  $\frac{1}{60}$  Silber haltendem Eisen, welches sehr hart und von dichterem Gefüge, als reines Eisen ist. MORVEAU. Das Eisen lässt sich dem Silber nicht durch Schmelzen an der Luft oder durch Cupellation entziehen, dagegen durch Schmelzen mit Borax und Salpeter, oder durch Schmelzen mit Schwefelblei und Cupellation des hierbei erzeugten Silberbleis.

Fügt man zur salpetersauren Silberlösung, schwach mit Ammoniak übersättigt, Eisenvitriol in unzureichender Menge, so erhält man einen schwarzen, körnigen Niederschlag. (Bei zu viel Ammoniak ist der Niederschlag gelbbraun, bei zu viel Eisenvitriol grün.) Ammoniak entzieht dem Niederschlage etwas Silberoxyd und färbt ihn gelbbraun. Er wird durch Salzsäure leicht in salzsaures Eisenoxyd und in röthlichgraues Chlorsilber zersetzt, bei dessen Auflösung in Ammoniak Silber bleibt. Hiernach scheint der Niederschlag, neben oxydirtem Eisen, Silberoxydul zu enthalten. FISCHER (*Schw.* 56, 361).

**B. Kohlenstoff-Silber-Eisen.** — Durch Zusammenschmelzen von 500 Th. Stahl mit 1 Silber wird derselbe härter, als der beste Stahl, ohne beim Schmieden oder Härten zu bersten. *Silberstahl.* — Schmelzt man 1 Th. Silber mit 140 bis 300 Stahl zusammen, so bleibt ein Theil des Silbers unverbunden, und schwitzt theils beim Erstarren, theils beim Schmieden in Tröpfchen aus; auch ist diese Masse feinfaserig und rostet leicht, wegen galvanischer Wirkung. FARADAY u. STODART (*Güb.* 66, 193; ferner *Ann. Chim. Phys.* 21, 64). FISCHER (*Güb.* 69, 260). — Schmelzt man Gussstahl das eine Mal  $\alpha$  für sich im verschlossenen Tiegel, das andre Mal  $\beta$  mit  $\frac{1}{400}$  Silber, so zeigen beide dieselben Eigenschaften, und die größere Güte und Dichtigkeit rührt nicht vom Silberzusatz, sondern von der vermehrten Dichtigkeit durch das Umschmelzen [und der Aufnahme von Aluminium aus dem Tiegel?] her. Beide zeigen gestricktes Aussehen, beide zeigen nach dem Härten dieselbe Härte und denselben dichten, nicht körnigen Bruch; spec. Gew. im gehärteten Zustande von  $\alpha = 7,7647$ , von  $\beta = 7,9024$ ; im ungehärteten von  $\alpha = 8,0928$ , von  $\beta = 8,0227$ ; Kohlenstoffgehalt von  $\alpha = 1,7776$  Proc., von  $\beta = 1,6592$  Percent. ELSENER (*J. pr. Chem.* 20, 110). Derselben Ansicht ist SCHAUER (ebendas. 20, 113).

**C. Schwefel-Silbereisen.** — *Sternbergit.* — Xsystem 2 u. 1gliedrig. Ungefähr Fig. 114, aber noch mit vielen andern Flächen und ohne t-Fläche. Kante zwischen n und n : Kante zwischen u und u' =  $119^{\circ} 30'$ ; leicht spaltbar nach m. Spec. Gew. 4,215. Etwas härter als Talk, sehr milde, in dünnen Blättern biegsam. Dunkelombakbraun, von schwarzem Pulver. Schmilzt vor dem Löthrohr auf der Kohle unter Verbreitung schwelliger Säure zu einer magnetischen, meistens hohlen Kugel von krystallischer, mit Silber bedeckter Oberfläche; liefert mit Borax, welcher durch Eisen gefärbt wird, mit Leichtigkeit ein Silberkorn. HÄRDINGE (*Pogg.* 11, 483). Wird schon von kalter Salpetersalzsäure zersetzt, unter Wärmeentwicklung und Abscheidung von Chlorsilber und Schwefel. ZIPPE (*Pogg.* 27, 690).

	<i>Sternbergit.</i>		<i>ZIPPE.</i>
4Fe	112	35,44	36,0
Ag	108	34,18	33,2
6S	96	30,38	30,0
	316	100,00	99,2

Nach ZIPPE =  $\text{AgS}, 3\text{FeS}, \text{FeS}^2$ . Wegen der Unwahrscheinlichkeit dieser Formel nimmt BERZELIUS und RAMMELSBERG 1 At. Schwefel mehr im Erze an, was  $\text{AgS}, 2\text{FeS}^3$  geben würde.

#### Silber und Nickel.

**Silber-Nickel.** — Die Vereinigung gelingt nur schwierig und unvollkommen, LAMPADIUS; das Gemisch ist dehnbar.

#### Silber und Kupfer.

**A. Silber-Kupfer.** — Beide Metalle vereinigen sich in jedem Verhältnisse zu einem mehr oder weniger röthlich-weißen, klingenden Gemisch, welches härter als Silber ist, und dessen Dichtigkeit geringer ist, als die Rechnung angibt. — 0,8 Proc. Silber schadet dem Kupfer in seiner Ductilität bei keiner Temperatur. KARSTEN. — Reines Silber heist *16löthig*, d. h. 1 Mark ( $\frac{1}{2}$  Pfund oder 16 Loth) hält 16 Loth Silber; hält es in 1 Mark = 1 Loth Kupfer auf 15 Silber, so ist es *15löthig*. Bei 2 Loth Kupfer auf 14 Loth Silber: *14löthig*; bei 3 Loth Kupfer auf 13 Silber *13löthig* u. s. w. Zu

Löffeln und andern Gegenständen des gemeinen Lebens dient 18- und 12-löthiges Silber. Die französische Silbermünze hält 9 Th. Silber auf 1 Kupfer.

Durch Erhitzen des Gemisches an der Luft lässt sich blofs ein geringer Theil des Kupfers oxydiren, wenn jedoch, wie bei der Cupellation, zugleich viel Blei zugefügt wird, alles. Salpetersäure löst beide Metalle. Die mit Schwefelsäure gemischte Salpetersäure wirkt langsam auf Kupfer, und dient zu seiner Scheidung vom Silber. GROVE (*Phil. Mag. J. 15, 292*; auch *Pogg. 49, 600*). Eine Legirung, welche 78 oder mehr Proc. Silber hält, wirkt nicht auf salpetersaure Silberlösung; hält sie weniger Silber, so reducirt sie daraus das Silber, um so rascher, je mehr das Kupfer vorwaltet, und zwar löst sich hierbei nicht blofs das überschüssige Kupfer auf, sondern auch, nachdem das Verhältniss von 78 Silber zu 22 Kupfer eingetreten ist, dauert die Reduction noch fort. KARSTEN (*J. pr. Chem. 16, 379*). — Ueber die Zusammensetzung alter Münzen, vorzüglich aus Kupfer und Silber bestehend, s. WALCHNER (*Schw. 50, 204*); GÖBEL (*Schw. 60, 411*); SARZEAU (*J. Pharm. 25, 501*).

**B. Schwefel-Silberkupfer.** — *Silberkupferglanz.* — System 2 u. 2gliedrig. Fig. 56, mit p-Fläche; die Winkel der Seitenkanten weichen wenig von denen einer regelmässig 6seitigen Säule ab; i : t und a : m ungefähr = 116°, also Krystallform des Kupferglanzes. G. ROSE (*Pogg. 28, 427*). Von 6,355 spec. Gew., milde, von muschligen Bruch. Zwischen dunkelbleigrau und eisenschwarz, stark glänzend. HAUSMANN u. STROMEYER (*Schw. 19, 325*). — Schmilzt leicht vor dem Löthrohr, schwefelige Säure, aber keinen Rauch verbreitend, zu einer grauen, metallglänzenden, halb geschmeidigen Kugel. Färbt Flüsse durch Kupfer. Liefert, mit Blei auf der Capelle abgetrieben, ein grosses Silberkorn. BERZELIUS. Löst sich in Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel.

<i>Silberkupferglanz.</i>				STROMEYER.	TH. SANDER.
				Schlangenberg.	Rudolstadt.
Fe				0,33	0,24
2Cu	64	31,37		30,48	30,95
Ag	108	52,94		52,27	52,71
2S	32	15,69		15,78	15,92
Cu <sup>2</sup> S, AgS	204	100,00		98,86	99,82

**C. Selen-Silberkupfer.** — *Eukairit.* — Weich, ein wenig ductil, von feinkörnigem Bruch; bleigrau, von glänzendem Strich und grauem Pulver. — Gibt, in einer offenen Röhre erhitzt, ein Sublimat von Selen und seleniger Säure. Schmilzt vor dem Löthrohr auf der Kohle mit starkem Selengeruch und gibt ein graues, weiches, aber sprödes Metallkorn; lässt, mit Blei auf der Capelle abgetrieben, viel Silber. Färbt die Flüsse durch Kupfer. Gibt mit heisser Salpetersäure eine Lösung, aus welcher Wasser selenigsaures Silberoxyd fällt. BERZELIUS (*Schw. 28, 477*).

<i>Eukairit.</i>		BERZELIUS (von Skrickorum).	
2Cu	61	25,40	23,05
Ag	108	42,85	38,93
2Se	80	31,75	26,98
Erdiges			8,90
Cu <sup>2</sup> Se, AgSe	252	100,00	96,88

#### Silber und Quecksilber.

**A. Silber-Amalgam.** — Findet sich natürlich. — *Bildung.* 1.

Eine Stange Silber, bei gewöhnlicher Temperatur in Quecksilber getaucht, nimmt in 24 Stunden etwas Quecksilber in sich, bleibt aber noch dehnbar; auch nach 6 Wochen ist nur unbedeutende Verbindung erfolgt; erhitzt man hierauf bis zum Kochen des Quecksilbers, und kühlt allmählig ab, so setzen sich um den Stab an der Oberfläche des Quecksilbers zarte Nadeln von Amalgam. DANIELL. — 2. Das Amalgam bildet sich schnell, wenn man rothglühendes dünnes Silberblech oder in Pulvergestalt gefälltes Silber in erhitztes Quecksilber wirft. — 3. Bei der Reduction der salpetersauren Quecksilberlösung durch Quecksilber vereinigt sich das niederfallende Silber mit einem Theil des Quecksilbers zu einem krystallischen Amalgam. *Dünenbaum, Silberbaum, Arbor Dianae*. Bei zu viel Quecksilber bildet sich statt des krystallischen ein flüssiges Amalgam; daher wird statt des reinen Quecksilbers auch eine Verbindung desselben mit  $\frac{1}{2}$  Silber empfohlen, doch ist nach PROUST reines Quecksilber eben so gut. Etwas freie Säure in der Silberlösung beschleunigt die Fällung; auch darf die Lösung nicht zu concentrirt sein. — Bringt man [überschüssiges?] Natriumamalgam unter concentrirte Silberlösung, so bildet sich ein weiches Silberamalgam. BÜTTGER. — KLAPROTH bringt in die salpetersaure Lösung von 1 Th. Silber, nach der Verdünnung mit 24 Th. Wasser, ein Amalgam von 8 Th. Quecksilber und 1 Silber. VITALIS (*Ann. Chim.* 72, 93) hängt einen Florbeutel voll Quecksilber in eine salpetersaure Lösung von Silber und Quecksilber zugleich, nimmt nach Beendigung der Fällung den Beutel mit den daran hängenden Krystallen aus der Flüssigkeit, und hängt ihn in einem leeren Glase auf. BERZELIUS empfiehlt, ein Amalgam von 7 Th. Quecksilber und 1 Silber in ein Gemisch von 3 Th. gesättigter Silberlösung und 3 Th. gesättigter Quecksilberlösung zu bringen. — Wenn man Quecksilber unter der ziemlich verdünnten Silberlösung längere Zeit stehen lässt, so verschwindet bisweilen der zuerst erzeugte Silberbaum wieder, indem er vom darunter befindlichen flüssigen Amalgam gelöst wird, und dann entstehen nach einiger Zeit lange, 4seitige, sehr glänzende Säulen, welche weich und leicht zu pulvern sind, und 31,7 Proc. Quecksilber auf 68,3 Silber enthalten, also =  $\text{Hg}_2\text{Ag}$  sind. HÖNIGFELD (*Schw.* 61, 125). — KIN von DEHNK (*Crell chem. J.* 1, 54) untersuchter Silberbaum hielt dagegen 81,36 Proc. Quecksilber und 18,64 Silber.

Nach (2) silberweifse, körnige, weiche, zwischen den Fingern knirschende Masse, nach (1 u. 3) krystallisch, in langen glänzenden, auf einander gewachsenen Säulen. — Entwickelt in der Glühhitze das Quecksilber; doch kann nach GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 58, 218) das Silber selbst beim Schmelzen noch etwas Quecksilber zurückhalten. Wenn man das Amalgam sehr behutsam erhitzt, so bleibt das Silber dendritisch zurück. SCHLOSSER (*Crell n. chem. J.* 6, 91). — Anwendung des Amalgams zur heißen Versilberung.

Natürliches Amalgam. — a. Arquerit. —  $\text{Hg}, \text{Ag}^6$ . — Von Arqueros in Chili. DOMYKO u. BERTHIER (*Compt. rend.* 14, 567; auch *J. pr. Chem.* 26, 360).

Arquerit.		DOMYKO.	
Hg	100	13,37	13,5
6Ag	648	86,63	86,5
<hr/>		<hr/>	
$\text{Hg Ag}^6$	748	100,00	100,0



b. *Amalgam* der Mineralogen. —  $\text{Hg}^2\text{Ag}$  und  $\text{Hg}^3\text{Ag}$ ? — Xsystem regulär. Fig. 2, 3, 6 u. a. Gestalten. Spec. Gew. 13,7 bis 14,1; härter als Kalkspath; wenig spröde; silberweiss.

				KLAPROTH. Moschel- landsberg.				HEYER. Moschel- landsberg. CORDIER. Allemon			
2 Hg	200	64,98	64	3 Hg	800	73,58	73,3	72,5			
Ag	108	35,07	36	Ag	108	26,47	25,0	27,5			
$\text{Hg}^2\text{Ag}$	308	100,00	100	$\text{Hg}^3\text{Ag}$	408	100,00	98,8	100,0			

B. *Salpetersaures Silberoxyd-Quecksilberoxyd*. —  $\text{HgO}, \text{NO}^s + \text{AgO}, \text{NO}^s$ . — Säulenförmige Krystalle, leicht und ohne Zersetzung in Wasser löslich. BERZELIUS (*Lehrbuch*).

C. *Salpetersaures Quecksilberoxyd-Iodsilber*. —  $2\text{AgJ} + 2(\text{HgO}, \text{NO}^s) + \text{Aq}$ . — Schiefst aus der Lösung des Iodsilbers in einer heissen salpetersauren Quecksilberoxydlösung von 1,35 spec. Gew. in feinen Nadeln an, welche das Erstarren der Flüssigkeit bewirken, und welche durch Wasser zersetzt werden. PREUSS (*Ann. Pharm.* 29, 328).

Fernere Verbindungen des Silbers.

Mit Gold, Platin, Palladium, Rhodium und Iridium.

## ACHT UND DREISSIGSTES CAPITEL.

# G O L D.

- WILH. LEWIS. *Physik. chem. Abhandl.* Berl. 1764. B. 1. S. 62 bis 424.  
 HATCHETT. Legirungen des Goldes. *A. Gehl.* 4, 50.  
 PROUST. *J. Phys.* 62, 131; auch *N. Gehl.* 1, 477.  
 OBERKAMPF. *Ann. Chim.* 80, 140.  
 VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 77, 321; auch *Schw.* 3, 323.  
 BERZELIUS. Oxyde des Goldes. *Schw.* 7, 43. — Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 18, 146; auch *Schw.* 34, 81. — Schwefelmolybdämgold. *Pogg.* 7, 277 u. 288. — Schwefelarsengold. *Pogg.* 7, 30 u. 150. — Chlorgoldkalium. *N. Ed. J. of Sc.* 3, 288.  
 J. PELLETIER faits, pour servir à l'histoire de l'or. *Ann. Chim. Phys.* 15, 5 u. 113; auch *Schw.* 31, 305; auch *N. Tr.* 5, 2, 169.  
 FIGUIER. Chlorgoldnatrium. *J. Pharm.* 6, 64; auch *Repert.* 10, 169. — *J. Pharm.* 8, 187; auch *Schw.* 35, 342; auch *N. Tr.* 6, 2, 301. — Oxyde des Goldes und Knallgold. *Compt. rend.* 18, 813.  
 V. BONSORFF. Chlor- und Brom-Salze des Goldes. *Pogg.* 17, 261; 33, 64.  
 JOHNSTON. Chlorsalze des Goldes. *N. Edinb. J. of Sc.* 3, 131 u. 290. — Iodgold. *Phil. Mag. J.* 9, 266.

## Aurum, Sol, Or.

*Geschichte.* Seit den ältesten Zeiten bekannt; das *Electrum* der Alten bestand aus Gold und Silber; VIRRV und PLINIUS beschrieben

das Amalgamiren des Goldes; die Alchemisten, namentlich BASILIUS VALENTINUS, kannten die salzsaure Goldauflösung und das Knallgold, welches von SCHEELE, BERGMAN, BERZELIUS und DUMAS genauer untersucht wurde. ANDREAS CASSIUS u. Sohn beschrieben 1685 die Bereitung des Goldpurpurs, den dann vorzüglich KUNKEL zur Bereitung des rothen Glases benutzte, und der später vielfach untersucht wurde. PROUST und OBERKAMPF lehrten das Goldoxyd und mehrere Verhältnisse des salzsauren Goldoxyds kennen, und Letzterer auch das Schwefelgold; BERZELIUS das Goldoxydul und das Einfachchlordgold; PELLETIER das Einfachiodgold und die Bereitung des reinen Goldoxyds; JOHNSTON das Dreifachiodgold; BALARD das Bromgold. Ausser dem von JAVAL entdeckten Chlorgoldkalium und dem von FIGUERA entdeckten Chlorgoldnatrium lehrten BONDORFF und JOHNSTON noch viele andere, entsprechende Salze kennen. HATCHETT untersuchte viele Legirungen des Goldes.

**Vorkommen.** Fast blos gediegen, in großer Menge und an sehr vielen Orten; bisweilen in Verbindung mit Silber (im Guldisch-Silber), mit Tellur (im Gediegen-Tellur), mit Silber und Tellur (im Schrift- und Weifs-Tellur) und mit Blei und Tellur (im Blättertellur). — In geringer Menge bisweilen in Schwefelmetallen, z. B. im Bleiglanz, Schwefelkies und Kupferkies enthalten.

**Darstellung.** 1. Aus Golderz, welches auf mechanische Weise vollständiger von Bergart oder Flusssand geschieden wurde, durch bloßes Schmelzen mit Borax und andern, die beigemengte Steinart in Fluss bringenden, Mitteln. — 2. Minder reiche Golderze werden entweder auf ähnliche Weisen, wie die Silbererze, mit Blei verschmolzen, oder unmittelbar mit Quecksilber ausgezogen, worauf Blei oder Quecksilber nach der beim Silber angegebenen Weise getrennt werden.

Bleibt bei diesen Darstellungsweisen ein Gemisch von Gold und Silber zurück, so wird die Scheidung derselben nach folgenden Weisen vorgenommen: 1. *Guss mit Schwefel.* Man schmelzt die granulirte Legirung mit 0,3 Th. Schwefel, welcher mit dem Silber geschmolzenes Schwefelsilber bildet, in welchem das feinvertheilte Gold suspendirt bleibt, fügt etwas Bleiglätte hinzu, welche durch Bildung von schwefliger Säure und Schwefelblei einen Theil des Silbers wieder ausscheidet, welcher sich dann mit dem Golde zu einer goldreicheren Legirung vereinigt. Dieselbe senkt sich auf den Boden des Tiegels und wird nach dem Erkalten durch den Hammer von dem darüber befindlichen Schwefelsilberblei, dem *Plachmal*, getrennt. Aus diesem lässt sich durch Schmelzen und Zusatz von etwas Glätte Silber fällen, welches gewöhnlich noch etwas Gold hält. Ist das Plachmal auf diese Weise von allem Gold befreit, so wird es meistens mit Blei abgetrieben, wo das Silber bleibt. — Diese Scheidung wird bei sehr goldarmen Gemischen vorgenommen. Die dabei erhaltene Legirung wird oft wiederholt auf dieselbe Weise mit Schwefel behandelt, bis das Gemisch zu  $\frac{1}{4}$  aus Gold besteht, worauf gewöhnlich die Scheidung durch die Quart folgt. — 2. *Guss mit Schwefelantimon.* Man schmelzt die Legirung unter Umrühren in einem vorher mit Borax glasirten Tiegel mit der doppelten Menge Schwefelantimon, welchem, wenn der Silbergehalt mehr als  $\frac{1}{3}$  beträgt, eine angemessene Menge von Schwefel zugefügt wird. Während sich hierbei Schwefelsilber bildet, vereinigt sich das Gold mit dem Antimon zu einer darunter befindlichen Schicht, welche durch

Glühen an der Luft oder Schmelzen mit Salpeter vom Antimon befreit wird. Da sich im gebildeten Schwefelsilber noch etwas Gold befindet, so wird es noch 2mal mit Schwefelantimon umgeschmolzen, wobei sich noch etwas Antimongold ausscheidet. — Sämmtliches so erhaltene Antimongold wird nochmals mit der doppelten Menge Schwefelantimon geschmolzen, hierauf durch Schmelzen für sich unter Daraufblasen von Luft, oder durch Schmelzen mit der dreifachen Salpeter-Menge vom Antimon befreit, und etwa noch mit  $\frac{1}{4}$  Borax,  $\frac{1}{4}$  Salpeter und  $\frac{1}{4}$  Glas eingeschmolzen. — 3. *Scheidung durch die Cämentation.* Man schichtet das granulirte Goldsilber mit einem Gemenge von 2 Th. Ziegelmehl und 1 Kochsalz in porösen Tiegeln, welche 24 bis 36 Stunden lang der dunkeln Glühhitze ausgesetzt werden. Hier dringt der Wasserdampf des Holzfeuers in die Tiegel, entwickelt aus dem Gemenge Salzsäure, welche mit dem Silber unter Wasserstoffgasentwicklung Chlorsilber bildet, welches, mit Kochsalz vereinigt, in das Ziegelmehl eindringt (III, 618). Hierbei bleibt das auszuwaschende Gold 21- bis 22-karätig zurück; aus der übrigen Masse wird das Silber durch Amalgamation wieder gewonnen. Dieses Verfahren wird in Amerika angewandt. BOUSSINGAULT. — Auch dient als Cäment ein Gemenge von 4 Th. Ziegelmehl, 1 Kochsalz und 1 gebranntem Eisenvitriol. — 4. *Scheidung durch Schwefelsäure.* — Die gekörnte Legirung, welche nicht ganz die Hälfte an Gold halten, in welcher aber das Silber in bedeutendem Ueberschusse enthalten sein darf, wird in einem Kessel von Platin oder Gusseisen mit Vitriolöl, dessen Menge auf 3 Th. des zu lösenden Silbers 4 Th. beträgt, so lange erhitzt, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt, worauf man durch kochendes Wasser das gebildete schwefelsaure Silberoxyd vom Goldpulver trennt. Um diesem noch etwas Silber zu entziehen, erhitzt man es noch 3 Stunden lang mit etwas Vitriolöl im Platinkessel. So bleibt bloß  $\frac{1}{4}$  Proc. Silber zurück. Aus der Silberlösung fällt man durch Kupfer das Silber in Bleigefäßen in der Wärme, und gewinnt Kupfervitriol. SOBOLEWSKY (Ann. Pharm. 24, 94), J. C. JORDAN (J. pr. Chem. 9, 49). — 5. *Scheidung durch Salpetersäure, Scheidung durch die Quart.* Man läßt auf die gekörnte Legirung, welche auf 1 Th. Gold wenigstens 3 Silber hält, zuerst kalte schwächere, hierauf kochende starke Salpetersäure einwirken, befreit das Goldpulver vom gebildeten salpetersauren Silberoxyd durch Waschen mit heißem Wasser, und schmelzt es mit Borax und Salpeter ein. Es bleibt nur eine Spur Silber beim Golde. — 6. *Scheidung durch Königswasser.* Die gekörnte, sehr goldreiche Legirung zerfällt bei wiederholter Behandlung mit Salpetersalzsäure in sich lösendes Chlorgold, und zurückbleibendes, auszuwaschendes Chlorsilber. Aus der durch Abdampfen von der noch vorhandenen Salpetersäure befreiten, dann wieder verdünnten Goldlösung fällt Eisenvitriol das Gold als ein braunes Pulver, welches mit etwas Borax und Salpeter eingeschmolzen wird. — Auch im Kleinen erhält man reines Gold durch Lösen in Salpetersalzsäure, Füllen mit Eisenvitriol, Digeriren des Niederschlags mit Salzsäure, Waschen und Schmelzen mit Borax.

Die Kremnitzer Ducaten halten in 24 Karat 26 Karat, 9 Gran Gold, also nur 8 Gran fremdes Metall; die holländischen 26 Karat, 7 Gran (1 Karat = 12 Gran).

Im pulvrigen Zustande erhält man das Gold durch Fällung des wässrigen Chlorgoldes mittelst Eisenvitriols und anderer reducirender Mittel; je nach der Natur derselben und der Art des Verfahrens ist das Pulver verschieden fein und daher verschieden geeignet zur Vergoldung von Porcellan u. s. w. Beim Eingießen von Goldlösung in Vitriollösung erhält man ein zarteres Pulver, als umgekehrt, wo es mehr blättrig und glänzend ist. Orto (*Ann. Pharm.* 28, 86). Besonders zartes Goldpulver erhält man, wenn man bei 100° die Goldlösung in salpetersaure Quecksilberoxydulösung gießt; dessgl. beim Fällen der Goldlösung durch salzsaures Dreifachchlorantimon.

**Eigenschaften.** Krystallisirt sowohl natürlich als künstlich in Krystallen des regulären Systems. Das natürliche nach Fig. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9 u. 11. HAUT; G. ROSE (*Pogg.* 28, 196); NEUMANN (*Pogg.* 24, 364). Weicher und von geringerem Zusammenhang, als Silber, nicht sehr elastisch; wird durch Schmieden etwas härter. Das ductile Metall; lässt sich in die dünnsten Platten, von  $\frac{1}{32000}$  Zoll Dicke, strecken, *Blattgold*; 1 Gran liefert eine Platte von 56,75 Quadratzoll Fläche; 1 Gran lässt sich zu einem 500 Fufs langen Drath ausziehen. Spec. Gewicht des geschmolzenen 19,2, des gehämmerten 19,3 bis 19,4. In zusammenhängender Gestalt von der rothgelben Farbe und dem Glanze des Ducatengoldes; in Pulvergestalt braun und matt, durch den Strich Metallglanz annehmend; das in einer wässrigen Flüssigkeit vertheilte, sehr feinpulvrige Gold lässt das Licht mit blauer Farbe durchfallen, das Blattgold bald mit blauer, bald mit grüner. Die farbige Durchsichtigkeit des Goldes scheint erst einzutreten, wenn die Platte nur noch  $\frac{1}{2000}$  Linie dick ist. ERBENBERG (*Pogg.* 24, 40). — Das pulvrige Gold lässt sich auf dieselbe Weise zusammenschweißen und zu Blech auswalzen, wie das Platin nach WOLLASTON'S Verfahren. FOURNET (*Ann. Chim. Phys.* 75, 435). — Das Gold schmilzt unter beträchtlicher Ausdehnung bei 1200° C. POUILLET, 1381° C. GUYTON-MORVEAU, 1421° C. DANIELL, also schwieriger, als Silber und Kupfer; zeigt im Fluss eine blaugrüne Farbe. Ist in den höchsten Hitzgraden der Feueresse, des Brennsiegels und der durch Sauerstoffgas angefachten Flamme kaum ein wenig flüchtig. Eine über, durch den Brennsiegel stark erhitzte, Gold gehaltene Silberplatte wird langsam vergoldet. HOMBURG.

#### Verbindungen des Goldes.

#### Gold und Sauerstoff.

#### A. Goldoxydul. AuO.

**Goldsuboxydul, Protoxyde d'or.** — 1. Man zersetzt Einfachchlorgold durch kaltes verdünntes Kali. BERZELIUS. Das so erhaltene Oxydul hält viel Metall beigemengt. FIGUIER. — 2. Man fällt wässriges Dreifachchlorgold durch salpetersaures Quecksilberoxydul. FIGUIER. [Etwa so:  $\text{AuCl}_3 + 2(\text{Hg}^2\text{O}, \text{NO}^5) = \text{AuO} +$

Gmelin, Chemie B. III.

$2\text{HgCl} + \text{HgO}, 2\text{NO}^5$ . Ein Ueberschuss von salpetersaurem Queckkalberoxyd möchte zu vermeiden sein, damit nicht auch Kalomel niederfalle.] — Das Oxydul entsteht auch bei längerem Kochen des Goldoxyds oder Dreifachchlorgoldes mit Kali- oder Natron-Lauge, beim Kochen des wässrigen Dreifachchlorgoldes mit kohlensaurem Kali oder Natron, beim Kochen des Oxyds mit Essigsäure, und beim Kochen des mit Kali übersättigten Dreifachchlorgoldes mit wein-, citronen- oder essig-saurem Kali, und mit andern vegetabilischen und thierischen Stoffen. FIGUIER.

**Dunkelgrünes Pulver.** BERZELIUS. Im feuchten Zustande schwarzviolett, im trocknen blaviolett. FIGUIER.

BERZELIUS.			
Au	199	96,14	96,18
O	8	3,86	3,87
AuO	207	100,00	100,00

( $\text{Au}^2\text{O} = 2.1248,018 + 100 = 2586,036$ . BERZELIUS.)

Zersetzt sich noch unter der Kalilauge in einigen Stunden völlig in ein dunkelbraunes Gemenge von Oxyd und Metall, welches auch das Gefäß übergoldet. BERZELIUS. Hält sich bei gewöhnlicher Temperatur, und zersetzt sich erst bei  $250^\circ$ . FIGUIER. — Zerfällt mit Salzsäure sogleich in Metall und wässriges Dreifachchlorgold. BERZELIUS, FIGUIER. — Unverbindbar mit Säuren, etwas löslich in Kalilauge. BERZELIUS. Sowohl mit Säuren als Alkalien verbindbar. — Offenbar untersuchte FIGUIER einen andern Körper, als BERZELIUS; da Ersterer keine Analyse seines Oxyduls mittheilt, so bleiben seine Angaben zweifelhafter.

**Purpurnes Goldoxyd.** — *Bildung.* 1. Durch Verbrennung des Goldes. Ein Golddrath, durch den man den Schlag einer starken elektrischen Batterie leitet, verbrennt mit grünem Lichte zu einem Dampfe, der sich als Goldpurpur anlegt. — Auch in 900fach verdünnter Luft entsteht purpurnes Oxyd, aber im ganz luftleeren Raume zerstreut sich der Golddrath in feinen metallischen Kugeln. GUYTON-MORVEAU. Ein Goldblättchen im Kreise der Volta'schen Säule verbrennt mit grünem Lichte. THOMSON verbrannte den Golddrath in einem brennenden Strom von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas. Gold, im Brennpuncte des TACHENHAUSEN'schen Brennpiegels, theilt der verglasten Unterlage oberflächlich eine rothe Farbe mit.

Beimengung anderer Körper begünstigt durch prädisponirende Affinität die Oxydation des Goldes bei höherer Glühhitze und Bildung von meistens rothem Oxyd. Wenn man Blattgold mit verschiedenen Stoffen zusammenreibt und auf einer kleinen Capelle vor dem Löthrohr behandelt, so zeigt sich Folgendes: Mit Kalium: Die sich bildende Legirung oxydirt sich schnell, und verwandelt sich in ein schwarzes Pulver, mit Kieselerde und Borax zu einem violetten Glase schmelzbar. Kalhydrat und kohlensaures Kali wirken nicht auf das Gold, sondern ziehen sich in die Capelle. — Mit Barythydrat oder salpetersaurem Baryt: Das Gold verschwindet, und färbt den Baryt rothbraun. — Mit salpetersaurem Strontian: Das Gold verschwindet und färbt den Strontian bläulich und stellenweise roth. — Mit Kalkhydrat: Der Kalk färbt sich röthlich oder blaugrau. Schichtet man Blattgold mit Kalkhydrat in einem Tiegel und glüht, so verschwindet das Blattgold und färbt den Kalk fleischroth. — Mit angefeuchteter Bittererde: Lavendelblaues unschmelzbares Pulver, unter Verschwinden des Goldes. — Die so mit Baryt, Strontian, Kalk oder Bittererde erhaltene Verbindung liefert mit Borax ein himmelblaues oder violettes Glas. — Blattgold, mit Seidenpapier zusammengerieben und verbrannt, lässt eine metallische Asche, welche, mit der Lösung von Kali, Natron, Baryt oder Strontian befeuchtet, und wieder

geglüht, selten noch etwas Metallisches zeigt. — Mit Kalk-haltender Kieselerde: Rothe Färbung unter Verschwinden des Goldes. — Mit Chromoxyd: Das Gold verschwindet schwierig und die Masse bleibt grün. — Mit kohlensaurem Manganoxydul oder Manganhyperoxyd: Das Gold verschwindet langsam. — Mit Uranoxyd: Das Gold läuft braun an, und verschwindet im schmutziggroßen Uranoxydoxydul. — Mit Antimon: Das Antimon ver Raucht unter Rücklassung des Goldes. — Mit antimoniger Säure: Das Gold bleibt, färbt aber die Säure röthlich. — Mit Zink: Graues Pulver, unter Verschwinden des Goldes. — Mit Zinkoxyd: Das Gold verschwindet schwierig und gibt ein graues Pulver. — Mit Zinn oder Zinnoxid: Zuerst Legirung, dann graues Pulver. — Mit Eisenfelle: Das Gold verschwindet schnell und gibt eine graue Masse; glüht man diese so lange mit frischem Blattgold, als dieses verschwindet, so erhält man eine rothe Masse, noch von der Gestalt der Feilspäne, sehr wenig und ohne Gasentwicklung in verdünnter Schwefelsäure löslich. — Mit Eisenoxydoxydul: Das Gold verschwindet viel langsamer. — Mit Kobaltoxydhydrat: Das Gold wird matt, kupferroth, verschwindet aber nicht völlig. — Mit Nickeloxydhydrat: Das Gold wird blaugrau, verschwindet bald völlig. — Mit Kupferfelle: Das Gold bleibt unverändert. — Die meisten mit den schwerern Metalloxyden erhaltenen Verbindungen scheiden beim Schmelzen mit Borax das Gold metallisch aus, während sich das andere Oxyd im Borax löst. J. A. BUCHNER (*Repert.* 29, 1).

2. Aus neutraler und saurer Goldlösung wird durch viele desoxydirende Stoffe, zum Theil erst im Lichte oder in der Wärme, ein purpurrother Körper gefällt, welcher theils das purpurne Oxyd für sich, theils eine Verbindung desselben mit dem unveränderten oder veränderten fällenden Körper ist. s. die Reactionen des wässrigen Dreifachchlordes.

In dieser rothen Form geht das Gold auch in die Glasflüsse über.

PROUST, BUISSON, FIGUERA u. A. sehen den purpurnen Körper als höchst fein vertheiltes Gold an, zu welcher Vertheilung die Gegenwart fremdartiger Körper beitrage. Aber, Alles zusammengehalten, ist es wahrscheinlicher, mit BRAZILIUS Sauerstoff in dieser rothen Form anzunehmen. Ob nun dieses rothe Oxyd zwischen dem Oxydul und Oxyd liegt, oder ob es vielleicht mit dem Oxydul identisch ist, dem wenigstens FIGUERA eine ähnliche, die violette, Farbe zuschreibt, bleibt der Entscheidung durch neue Versuche vorbehalten.

## B. Goldoxyd. $\text{AuO}^3$ .

*Peroxyde d'or, Acide aurique.* — *Bildung.* Wasser und die meisten Säuren, namentlich Schwefelsäure, zeigen keine oxydirende Wirkung auf das Gold. Es wird in Oxyd verwandelt und als solches gelöst durch wässriges Chlor, durch rauchende Salpetersäure und durch die mit Salzsäure verbundene Salpeter- und Chrom-Säure; auch wird es schwach oxydirt durch glühenden Salpeter.

*Darstellung.* 1. Wässriges Dreifachchlordgold, frei von überschüssiger Salzsäure, wird durch einen starken Ueberschuss von Kali in der Wärme zersetzt. OBERKAMPF. Dieser Niederschlag beträgt wenig und enthält Kali. PELLETIER. — 2. Man sättigt dieselbe Lösung genau mit kohlensaurem Natron, und kocht so lange, als noch ein Niederschlag erfolgt. Um noch den Rest des Oxyds aus dem Filtrat zu erhalten, so dass die Flüssigkeit ganz entfärbt wird, übersättigt man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, und neutralisirt sie dann in der Hitze mit Schwefelsäure. FIGUERA. — 3. Man fällt die-

selbe Lösung kochendheiß mit Barytwasser, und entzieht dem gefällten und gesammelten Goldoxyd-Baryt durch Salpetersäure den Baryt. DUMAS (Ann. Chim. Phys. 44, 179). Der Baryt ist schwierig vollständig zu entziehen. PELLETIER. — 4. Man erwärmt dieselbe Lösung mit überschüssiger Bittererde oder Zinkoxyd, und entzieht die Bittererde oder das Zinkoxyd, welche sich mit dem abgeschiedenen Goldoxyd vereinigt haben, durch concentrirte Salpetersäure. PELLETIER.

**Eigenschaften.** Braunschwarzes Pulver, oder braune Masse von muschligem Bruche.

			BERZELIUS.	JAVAL.	OBER- KAMPF.	RICHTER.	PROUST
Au	199	89,24	89,225	89,35	90,9	79,71	92,1
30	24	10,76	10,775	10,65	9,1	20,29	7,9
AuO <sup>3</sup>	223	100,00	100,000	100,00	100,0	100,00	100,0

(Au<sup>2</sup>O<sup>3</sup> = 2. 1243,013 + 300 = 2786,026. BERZELIUS.)

Zersetzt sich im Licht, oder bei anfangender Glühhitze in Gold und in Sauerstoffgas. Tritt an Pflanzensäuren und viele andere Stoffe seinen Sauerstoff ab. — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Goldoxydul und goldsaures Kali. FIGUIER.

**Verbindungen.** a. Mit Wasser. — *Goldoxydhydrat.* — 1. Man mischt die, keine freie Säure haltende, wässrige Lösung des Dreifachchlorgoldes mit nur so viel Kali, dass dieses kaum zur Sättigung der Salzsäure hinreicht, und wäscht den erst nach einigen Stunden erscheinenden rothgelben Niederschlag erst mit kochendem Wasser, dann, zur Entziehung von anhängendem Kali und Chlorgold, mit verdünnter Salpetersäure wiederholt aus. PELLETIER. — 2. Man verfährt, wie bei der Darstellung des Goldoxyds (2), und wäscht den Niederschlag, statt mit concentrirter Salpetersäure, mit verdünnter aus. PELLETIER. — Erscheint nach dem Trocknen in freier Luft, was langsam erfolgt, kastanienbraun. — Verliert durch Trocknen bei 100°, dergleichen bei der Behandlung mit wässrigem Kali sein Wasser, und wird unter Volumverminderung zu schwarzem Oxyd, von dem jedoch ein Theil zu Metall reducirt ist. Wird durch Digestion mit weingeistigem Kali zu sehr zarten, glänzenden (in der Miniaturmalerei anwendbaren) Goldschuppen reducirt. Gänzlich in Salzsäure löslich. PELLETIER.

Der gelbe Niederschlag, welchen OBERKAMPF beim Vermischen des wässrigen nicht sauren Dreifachchlorgoldes mit einer unzureichenden Menge eines fixen Alkali's erhielt, und welcher, sofern er durch wässriges Kali, unter Verlust von Salzsäure, in schwarzes Oxyd verwandelbar war, für *basisch-saures Goldoxyd*, oder für *basisch-saures Goldoxyd-Kali* angesehen wurde, ist nach PELLETIER Goldoxydhydrat, dem etwas durch kochendes Wasser und durch Salpetersäure zu entziehendes Dreifachchlorgold anhängt.

Hiermit scheint der von VAUQUELIN beim Erwärmen der sauren Goldlösung mit reinem oder kohlensaurem Kali erhaltene Niederschlag übereinzukommen. Derselbe war im frischen Zustande locker und röthlichgelb, glich nach dem Trocknen getrocknetem Blut, gab ein pomer-

ranzengelbes Pulver, schmeckte herb metallisch, erregte Speichelfluss, theilte dem Wasser etwas Goldoxyd mit, durch Eisenvitriol fällbar, zuerst neben Salzsäure, später ohne diese (nach PELLETIER, sofern etwas anhängendes Goldoxydkali sich dem Wasser mittheilte), und zeigte sich in überschüssigem Kali, nicht in kohlen-saurem Kali, mit Rücklassung eines braunen oder blauen Pulvers [metallischen Goldes?] löslich.

b. Mit Säuren bildet es die *Goldoxydsalze*. Die Affinität des Oxyds zu den meisten Säuren ist gering, so dass das Oxyd z. B. nicht mit Kohlen-, Borax- und Phosphor-Säure, und nur mit sehr überschüssiger concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure Lösungen bildet, in denen es sehr lose gebunden ist; auch lässt sich kaum eine Verbindung mit Pflanzensäuren darstellen, da sie das Goldoxyd leicht reduciren. Die bis jetzt bekannten Goldsalze sind gelb, ins Röthliche, schmecken herb und ätzend, und wirken giftig. Sie hinterlassen in der Hitze metallisches Gold, und werden durch die meisten Metalle, durch Eisenvitriol u. s. w. metallisch gefällt. — Die übrigen Reactionen s. bei *wässrigem Dreifachchlorgold*.

c. Mit den Alkalien und einigen Erden.

### C. Goldsäure. $\text{AuO}^3$ ?

*Acide peraurique.* — Durch längeres Kochen des Goldoxyds mit wässrigem Kali erhält man unter Ausscheidung von Goldoxydul ohne alle Gasentwicklung eine Lösung von goldsaurem Kali und etwas Goldoxydkali, aus welcher durch Schwefel- oder Salpeter-Säure zuerst unter Entwicklung von kohlen-saurem aber nicht von Sauerstoff-Gas das Goldoxyd gefällt wird; die hiervon schnell abfiltrirte, noch lebhaft gelbe Flüssigkeit zersetzt sich schon bei 60 bis 65° in einigen Augenblicken, färbt sich grün, trübt sich, und setzt unter Bildung sehr kleiner Gasblasen Gold ab. — Wenn man neutrale Chlorgoldlösung so lange mit überschüssigem Kali kocht, bis sich viel Goldoxydul ausgeschieden hat, hierauf durch salzsauren Baryt, dann durch Barytwasser fällt, so entsteht ein erst gelber, dann grünlicher Niederschlag. Zersetzt man diesen durch Schwefelsäure, so bleibt Goldoxyd beim schwefelsauren Baryt, und die Flüssigkeit hält Goldsäure. Hiernach zerfallen 3 At.  $\text{AuO}^3$  beim Kochen mit Kali in 1 At.  $\text{AuO}$  und 1 At.  $\text{AuO}^5$ . FIGUINA.

### Gold und Phosphor.

*Phosphor-Gold.* — a. Durch Schmelzen des Goldes mit Phosphorglas und Kohlenstaub erhält man eine blassgelbe, brüchige Masse, von körnigem Bruche, welche 4 Th. Phosphor auf 100 Gold enthält. PELLETIER.

b. Durch Erhitzen des fein vertheilten Goldes mit Phosphor in einer zugeschnittenen luftleeren Glasröhre erhielt EDMUND DAVY eine graue, metallglänzende Masse, welche 14 Proc. (1 At.) Phosphor enthielt, der sich bei geringer Erhitzung verflüchtigte.

Lässt man ein Uebermaass von Phosphorwasserstoffgas durch wässriges salzsaures Goldoxyd streichen, so bildet sich ein schwarzer Niederschlag, welcher nichts Metallisches zeigt, und durch Schlämmen kein Gold liefert. — Er dampft nicht an der Luft und scheint sich an ihr nicht zu verändern; an derselben erhitzt, verbrennt dessen Phosphor; durch Salpetersäure wird er in salzsaures Goldoxyd und in Phosphorsäure verwandelt; das salzsaure Goldoxyd zersetzt er gleich dem



Phosphor. OBERKAMPF. — Nach H. ROSE (*Pogg.* 14, 184) besteht der durch Phosphorwasserstoffgas erhaltene Niederschlag aus metallischem Golde.

### Gold und Schwefel.

**A. Einfach-Schwefelgold.** — Man leitet durch siedende Chlorgoldlösung Hydrothiongas. Hierbei wird ein Theil des Schwefels zu Schwefelsäure oxydirt, und es fällt ein schwarzbraunes Pulver von dunkelgelbem Strich nieder, welches 92,97 Gold auf 7,03 Schwefel hält. BERZELIUS.

**B. Dreifach-Schwefelgold.** — Das Gold lässt sich nicht mit dem Schwefel zusammenschmelzen. — 1. Man fällt Chlorgoldlösung in der Kälte durch Hydrothion oder ein Hydrothion-Alkali. — Schwarzer Niederschlag. — 2. Man schmelzt überschüssiges Gold mit Fünffachschwefelkalium, löst in Wasser, und fällt durch eine Säure das Schwefelgold in dunkelgelben Flocken, die beim Trocknen braun werden. BERZELIUS.

OBERKAMPF. FELLENBURG. BUCHHOLZ.					
Au	199	80,57	80,89	81,48	82
SS	48	19,43	19,61	18,52	18
AuS <sup>3</sup>	247	100,00	100,00	100,00	100

Verwandelt sich bei sehr geringer Hitze unter Verdampfung des Schwefels in Gold. OBERKAMPF. — Zersetzt sich, in einem Strom von Chlorgas mäßig erwärmt, in Chlorschwefel und metallisches Gold. FELLENBURG (*Pogg.* 50, 71). — Verwandelt sich, 2 Tage unter der überschüssigen Goldlösung, aus der er gefällt wurde, verweilend, in Gold und Schwefelsäure. JACQUELAIN (*Compt. rend.* 14, 649). — Löst sich in wässrigem Schwefelkalium zu Schwefel-Goldkalium auf; in wässrigem Kali nur theilweise (zu Schwefelgoldkalium und zu unterschwefligsaurem Kali, BERZELIUS), während metallisches Gold zurückbleibt. OBERKAMPF. Seine Bestandtheile lassen sich nach OBERKAMPF nicht durch Schlämmen trennen, also ist dieser Niederschlag keineswegs mit PROUST als ein Gemenge von Gold und Schwefel zu betrachten.

**C. Schwefelsaures Goldoxyd.** — Das Goldoxyd löst sich ein wenig in kaltem Vitriolöl auf. — Gelbe, sehr saure Flüssigkeit, welche bei geringem Erhitzen oder bei Wasserzusatz metallisches Gold fallen lässt. PELLETIER.

**D. Schwefelkohlenstoff-Schwefelgold.** — AuS<sup>2</sup>, 3CS<sup>2</sup>. — Chlorgoldlösung bildet mit wässrigem Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium ein trübes Gemisch, aus dem sich unter langsamer Klärung ein graubrauner, nach dem Trocknen schwarzer Niederschlag absetzt; dieser entwickelt bei der Destillation Schwefel und lässt Gold, durch Kohle geschwärzt. BERZELIUS.

Das Gold lässt sich durch Erhitzen nicht mit Selen vereinigen.

## Gold und Iod.

**A. Einfach-Iodgold.** — Iod wirkt nicht merklich auf das Gold, Hydriod gar nicht. — 1. Man lässt wässriges Hydriod auf Goldoxyd einwirken. Es werden unter Wasserbildung  $\frac{2}{3}$  des Iods frei.  $\text{AuO}_3 + 3\text{HJ} = \text{AuJ} + 3\text{HO} + 2\text{J}$ . PELLETIER. — 2. Man fällt neutrale Chlorgoldlösung durch, in richtigem Verhältnisse zugefügtes wässriges Iodkalium. Auch hierbei werden  $\frac{2}{3}$  des Iods frei, welche durch Erhitzen des Gemisches verjagt werden.  $\text{AuCl}_3 + 3\text{KJ} = \text{AuJ} + 3\text{KCl} + 2\text{J}$ . PELLETIER. — Man fügt zur neutralen Goldlösung nach und nach in kleinen Mengen unter Umrühren wässriges Iodkalium, so lange als die Flüssigkeit noch dadurch gefällt wird. Wenn man sich dem Punkte der vollständigen Fällung nähert, erfolgt röthliche Färbung der Flüssigkeit, und man darf dann das Iodkalium nur noch tropfenweise zufügen. Ein Ueberschuss desselben löst wieder vom Niederschlage auf, unter dunkler Färbung der Flüssigkeit. Daher hat man das richtige Verhältniss genau zu treffen. (Statt Iodkalium dient auch Hydriod oder wässriges Iodeisen, welches letztere, wenn frisch bereitet ist, den Vorzug vor dem Iodkalium hat, dass dieses oft freies Alkali hält; aber auch bei ihm ist ein Ueberschuss, welcher den Niederschlag lösen würde, zu vermeiden.) Man wäscht den Niederschlag mit Wasser durch mehrmaliges Subsidiiren und Decanthiren, bis alles Chlorkalium entzogen ist, bringt ihn aufs Filter, breitet dieses nach dem Abfließen des Wassers auf Papier aus, und befreit den Niederschlag von beigemengtem Iod durch 3- bis 4-tägiges Trocknen in einer Darre bei 80 bis 86°, wobei man die Oberfläche des Niederschlags 2mal täglich erneuert. Bei dieser Temperatur entweicht bloß das freie Iod, aber auch in längerer Zeit kein gebundenes. Sucht man dagegen das freie Iod durch Kochen des Niederschlags mit Wasser, oder durch längeres Waschen mit Weingeist zu entfernen, so wird ein Theil des Einfachiodgoldes zersetzt, so dass sich freies Gold beimengt; nur kurzes Waschen mit Weingeist, hierauf mit Wasser, ist zulässig. FORDOS (*J. Pharm.* 27, 658; auch *Repert.* 75, 844). — Erhitzt man die mit etwas überschüssigem Iodkalium versetzte Goldlösung, so nimmt der grüngelbe Niederschlag ab, und beim Erkalten entstehen kleine glänzende goldgelbe Krystallschuppen, denen des Iodbleis ähnlich, welche aber nur 88,96 bis 84,43 Proc. Iod halten, weil das sich im Anfange des Erkalteus Ausscheidende und den Krystallen Beimengende fast reines Gold ist, nur 0,1 Proc. Iod haltend. JOHNSTON. — Bei Ueberschuss der Goldlösung erhält man ein blaugraues Gemenge von Einfachiodgold und Iod, welches [nach der Reinigung vom freien Iod?] 84,93 Proc. Iod hält. JOHNSTON. — Man kann auch mäßig verdünnte, ganz normale Chlorgoldlösung durch behutsam zugesetztes, ganz neutrales Hydriod-Ammoniak fällen, hierauf zu 3 Maassen des Gemisches 1 Maass Weingeist setzen, nach einigen Stunden decanthiren, und den schwarzen Niederschlag durch Waschen mit Weingeist vom beigemengten Iod befreien, so bleibt halbkrySTALLISCHES, fast weißes Iodgold. MEILLET (*J. Pharm.* 27, 665). — 3. Man übergießt Einfachchlorgold mit wässrigem Iodkalium, wäscht den Niederschlag auf dem Filter und trocknet ihn in kalter Luft. JOHNSTON. — 4. Man kocht höchst fein vertheiltes Gold mit wässrigem Hydriod unter öfterem Zusatz von etwas Salpetersäure, welche jedoch nicht in dem Verhältniss zugefügt werden darf, dass alles Hydriod zersetzt wird, und filtrirt noch heiss die erhaltene Lösung des Iodgoldes in wässrigem Hydriod; ein Theil des Einfachiodgoldes scheidet sich beim Erkalten als citronengelbes KrySTALLMEHL ab; ein anderer, als graugelbes Pulver, beim Kochen

der übrigen Flüssigkeit mit Salpetersäure bis zur Zersetzung des Hydriods, dessen niederfallendes Iod durch längeres Kochen verflüchtigt wird. PELLETIER. — FORDOS zieht vor, das Iod, wie oben, in der Darre verdunsten zu lassen.

**Eigenschaften.** Citronengelbes, glänzendes Krystallpulver (nach (4) durch Salpetersäure gefällt, grüngelb). PELLETIER. Nach (3) blassgrünes Pulver. JOHNSTON. Die grüngelbe Färbung zeigt in der Regel freies Gold an. FORDOS. Nach (2), durch Krystallisiren aus der heißen Flüssigkeit erhalten, glänzende goldgelbe Schuppen. JOHNSTON. — Geruchlos; anfangs geschmacklos. nach längerem Verweilen auf der Zunge, in Folge der Zersetzung durch den Speichel, Geschmack äussernd. FORDOS.

			FORDOS.	JOHNSTON.	PELLETIER.
Au	199	61,28	61,18	61,15	66
J	126	38,77	38,87	38,85	34
AuJ	325	100,00	100,00	100,00	100

FORDOS untersuchte die nach (9) dargestellte Verbindung, nach 14tägigem Trocknen in einer Luft- und Kalk-haltenden Glocke. — JOHNSTON untersuchte das nach (3) erhaltene blassgrüne Pulver, welches hiernach, seiner grünen Färbung ungeachtet, kein freies Gold hält. — PELLETIER's Iodgold war nach (4) bereitet, und hielt ohne Zweifel freies Gold.

**Zersetzungen.** Das Einfachiodgold, bei gewöhnlicher Temperatur in einer Flasche längere Zeit aufbewahrt, färbt sich immer stärker schmutzig-grüngelb, und vergoldet die Wandungen unter Entwicklung von Iod, welches den Kork zerfrisst; in einer Darre bei 30 bis 35° hält es sich ziemlich lange; bei 50 bis 60° zersetzt es sich rascher, und bedeckt sich in einigen Tagen mit Gold; in einem Strom trockner Luft auf 70° erwärmt, erhält es schon in 3 Stunden einen Goldüberzug; bei 120° zersetzt es sich sogleich vollständig in Gold und Ioddampf. FORDOS. — Die nach (2) aus der heißen Lösung erhaltenen Krystallschuppen (III, 663) verlieren an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur in 10 Tagen 9 Proc. Iod; sie entwickeln bei 66° etwas Iod, bei 110° fast alles, und bei 204° noch das letzte Procent. JOHNSTON. — Wasser, Schwefelsäure und Salpetersäure, welche in der Kälte ohne Wirkung sind, bewirken beim Kochen die Scheidung in Ioddampf und Gold; diese Zersetzung ist bloß der Wirkung der Wärme zuzuschreiben. PELLETIER, FORDOS. Salzsäure zeigt schon bei 70° eine röthliche Färbung. FORDOS. — Brom zersetzt das Iodgold sogleich, und gibt mit Wasser eine pomeranzengelbe Lösung, wohl von Dreifachbromgold. FORDOS. — Chlorgas (nicht wässriges Chlor) bewirkt augenblickliche Zersetzung, und gibt bei Gegenwart von wenig Wasser eine Lösung von Dreifachchlorgold. FORDOS. — Eisen gibt bei Gegenwart von Wasser wässriges Iodeisen und Gold. FORDOS. — Kalilauge scheidet sogleich das Gold ab, unter Bildung von Iodkalium und iodsauerm Kali. PELLETIER, FORDOS. — Auch viele organische Verbindungen scheiden das Gold ab. Die Wirkung des Weingeistes beginnt erst in einigen Stunden, um so lang-

samer, je verdünnter er ist, und ist erst in einigen Tagen beendet. Aether scheidet das Gold schneller ab, behält aber immer ein wenig davon gelöst. Mit dem Iodgold zusammengeriebenes Fett wirkt in 1 Tag zersetzend; Speichel färbt sich damit allmählig braunviolett; Zucker gibt damit ein gelbes Gemeng, welches sich bald schmutziggelb färbt. Gummi hindert im Gegentheil die freiwillige Zersetzung des Iodgoldes. FORDOS.

— Wässriges Hydriod bildet unter Ausscheidung von ungefähr  $\frac{3}{4}$  des Goldes die rothbraune Lösung C. Eben so scheiden wässriges Iodkalium oder Iodeisen  $\frac{3}{4}$  des Goldes ab, während eine Verbindung von Dreifachiodgold mit dem basischeren Iodmetalle entsteht. Wässriger Salmiak und Kochsalz wirken selbst bei  $35^\circ$  nur schwach ein. FORDOS.

**B. Dreifach-Iodgold.** — Fügt man die normale Lösung des Dreifachchlorgoldes allmählig zu wässrigem Iodkalium, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün und gibt einen dunkelgrünen Niederschlag von  $AuJ^3$ , der sich beim Schütteln wieder löst. Doch bleibt leicht etwas Gold ungelöst, während die Flüssigkeit freies Iod hält, weil wegen der leichten Zersetzbarkeit des  $AuJ^3$  etwas  $AuJ$  niedersinkt, bei dessen Wiederauflösung in Iodkalium-Gold ausgeschieden wird. Nachdem zu der Lösung von 4 At. Iodkalium 1 At. Dreifachchlorgold gefügt ist, so erzeugt noch mehr Dreifachchlorgold unter Entfärbung der Flüssigkeit einen bleibenden dunkelgrünen Niederschlag von Dreifachiodgold, weil hierdurch das zuerst gebildete Dreifachiodgoldkalium zersetzt wird.  $4KJ + AuCl^3 = 3KCl + KJ, AuJ^3$ . Ferner:  $3(KJ, AuJ^3) + AuCl^3 = 3KCl + 4AuJ^3$ . — Der Niederschlag lässt sich ohne bedeutende Zersetzung waschen, aber beim Trocknen verliert er viel Iod. Bei gewöhnlicher Temperatur wird er an der Luft allmählig zu gelbem Einfachiodgold, dann zu reinem Gold. Auch durch Alkalien und Erden wird das Dreifachiodgold zersetzt. — Es ist mit wässrigem Hydriod und mit basischeren Iodmetallen verbindbar, mit letzteren zu einer Reihe von sehr dunkelgefärbten Iodsalzen. JOHNSTON (*Phil. Mag. J. 9, 266*).

Au	199	34,49
3 J	376	65,51
AuJ <sup>3</sup>	577	100,00

**C. Wässriges Hydriod-Dreifachiodgold oder saures Hydriod-Goldoxyd.** — 1. Man löst fein vertheiltes Gold in mit Iod versetztem wässrigem Hydriod. PELLETIER. — 2. Man löst Dreifachiodgold in wässrigem Hydriod. JOHNSTON. — 3. Man löst Einfachiodgold in wässrigem Hydriod, wobei Abscheidung von Gold. FORDOS. — Die dunkelrothbraune Lösung lässt beim freiwilligen Verdunsten kleine schwarze Säulen, die sich an der Luft, wohl durch Verlust von Iod, schön purpurn färben. JOHNSTON. Ob die Säulen Dreifachiodgold sind, oder Hydriod-Dreifachiodgold, wurde nicht untersucht. — Auch FORDOS erhielt beim Verdunsten der Lösung in der Darre einige Nadeln. — Ammoniak fällt aus der Lösung eine verpuffende Verbindung. s. Gold und Stickstoff.

**D. Iodsaures Goldoxyd.** — Iodsäure und iodsaures Kali geben mit salzsaurem Goldoxyd einen gelben, in viel Wasser löslichen Niederschlag. **PLEISCHL.**

#### Gold und Brom.

**Dreifach-Bromgold.** — Das Gold löst sich langsam in wässrigem Brom zu einer Flüssigkeit, welche thierische Stoffe violett färbt, und bei deren Verdunsten gelbes Bromgold bleibt, welches beim Erhitzen in Bromdampf und Gold zerfällt. **BALARD.** — Die Lösung erfolgt reichlich, mit rother Farbe, und beim Abdampfen bleibt grauschwarzes Bromgold, welches beim Glühen 50 Proc. Gold lässt. Das Bromgold löst sich leicht in Wasser zu einer dunkelscharlachrothen Flüssigkeit, welche die Reactionen der Chlorgoldlösung zeigt und scharlachrothe Krystalle liefert. 1 Th. dieser Krystalle färbt 5000 Th. Wasser noch merklich. **LAMPADIUS** (*Schw.* 50, 377). — Hydrobrom bildet mit Chlorgoldlösung ein dunkelrothes Gemisch von wässrigem Bromgold und freier Salzsäure; denn diese lässt sich abdestilliren, und das Bromgold lässt sich aus dem Gemisch durch Aether ausziehen. **WILSON** (*Athenaeum* 1839, 674; *Ausz. Jahresbericht* 20, 108). — Das Bromgold gibt mit basischeren Brommetallen dunkelrothe Salze, **BONSDORFF's Bromocaurate.**

#### Gold und Chlor.

**A. Einfach-Chlorgold.** — Dreifach-Chlorgold wird in einer Porcellanschale auf dem Sandbade unter beständigem Umrühren bis zum Schmelzpunkte des Zinns erhitzt, bis sich kein Chlor mehr entwickelt. — Gelbweiss. **BERZELIUS.**

Berechnung nach **BERZELIUS.**

Au	199	84,9
Cl	35,4	15,1
AuCl	234,4	100,0

Zersetzt sich in etwas stärkerer Hitze in Gold und Chlorgas; — durch Wasser, besonders schnell durch kochendes, in sich lösendes Dreifachchlorgold und zurückbleibendes Gold, und zwar im Dunkeln langsam, im Lichte schneller, beim Kochen fast augenblicklich; — durch wässriges Kali in Oxydul und in wässriges Chlorkalium. **BERZELIUS.**

Wasserstoffgas, längere Zeit durch die neutrale Chlorgoldlösung geleitet, färbt dieselbe ohne Bildung eines Niederschlags schön purpurroth. Die Flüssigkeit setzt bei langem Stehen etwas Gold ab, und verwandelt sich beim Erhitzen sogleich unter Absatz von Gold in die gelbe Chlorgoldlösung. **OVERKAMPF.** — **BULLSON** erhielt beim Durchleiten von Wasserstoffgas durch die Goldlösung einen braunen Niederschlag. **PROUVER** und **SCHWIGGER-SKIDEL** (*Schw.* 65, 268) erhielten weder Röthung noch Fällung. Auch bei einem von mir angestellten Versuche mit gereinigtem Wasserstoffgase im Tageslichte wurde zwar ein wenig Gold gefällt, aber keine Farbenänderung der Lösung bewirkt.

**B. Dreifach-Chlorgold.** — Blattgold, in Chlorgas erwärmt, nimmt es ohne Feuerentwicklung auf. — Goldblättchen und durch Fällung erhaltenes fein vertheiltes Gold löst sich

[bei Luftzutritt?] in erwärmter Salzsäure. PROUST. — Das Gold löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in wässrigem Chlor, in Gemischen der Salpetersäure mit Salzsäure, Salmiak, oder Kochsalz und in Gemischen der Salzsäure mit einem salpetersauren Salz, oder Chromsäure. Formel für die Auflösung in Salpetersalzsäure, wenn man die Bildung von wässrigem Chlorgold annimmt:  $\text{Au} + \text{NO}^5 + 3\text{HCl} = \text{AuCl}^3 + 3\text{HO} + \text{NO}^2$ ; wenn man die Bildung von dreifach-salzsäurem Goldoxyd annimmt:  $\text{Au} + \text{NO}^5 + 3\text{HCl} = \text{AuO}^3, 3\text{HCl} + \text{NO}^2$ . — Die Lösung in Salpetersalzsäure, welche noch viel freie Salz- und Salpeter-Säure enthalten kann, die *saure Chlorgoldlösung*, verliert diese Säuren nebst dem Wasser beim Abdampfen etwas über  $100^\circ$  bis zur Trockne; das zurückbleibende Dreifachchlorgold ist jedoch gleichzeitig mit etwas unverdampfter freier Säure und mit etwas Einfachchlorgold gemengt, welches beim Auflösen in Wasser zurückbleibt. BERZELIUS. Selbst wenn man nicht ganz zur Trockne abdampft, kann etwas Einfachchlorgold entstehen. Die Verflüchtigung des Chlors aus dem Dreifachchlorgolde erfolgt nämlich beinahe so leicht, wie die Verflüchtigung der freien Säure. BERZELIUS.

Dunkelrubinrothe oder rothbraune Masse, sich bei jedesmaligem Erhitzen dunkler färbend. BERZELIUS.

Berechnung nach BERZELIUS.

Au	199	65,20
3 Cl	106,3	34,80
AuCl <sup>3</sup>	305,3	100,00

Verliert noch weit unter der Glühhitze 2 At. Chlor und lässt Einfachchlorgold, welches bei stärkerem Erhitzen zu schwammigem Gold wird. — Es löst sich in Wasser; es liefert mit basischeren Chlormetallen rothgelbe Chlorsalze, die *Chloroaurate* BONSDORFF's; es löst sich in Weingeist, Aether und flüchtigen Oelen, die jedoch allmählig reducirend wirken.

*Wässriges Dreifachchlorgold*, oder *dreifach-salzsäures Goldoxyd*. — *Normale Chlorgoldlösung*. — Hierunter ist die Lösung des reinen Dreifachchlorgoldes in Wasser zu verstehen, welcher also keine freie Salzsäure (oder Salpetersäure) beigemischt ist. — Da das durch Abdampfen erhaltene Dreifachchlorgold etwas freie Säure beigemischt zu enthalten pflegt, so lässt sich die ganz normale Chlorgoldlösung bloß durch Auskochen des Einfachchlorgoldes mit Wasser erhalten. BERZELIUS. — Die Lösung ist im concentrirten Zustande braunroth, im verdünnten rothgelb. Sie röthet Lackmus.

C. *Salzsäures Dreifachchlorgold*. — Die Lösung des Goldes in Salpetersalzsäure, mit einem Ueberschuss von Gold und Salzsäure bereitet, so dass alle Salpetersäure zersetzt wird, gesteht beim Abdampfen und Erkalten zu einer aus Blättern bestehenden Krystallmasse von bitterlich herbem, nicht metallischen Geschmack. PROUST. Sie liefert hellgelbe lange 4seitige Säulen und abgestumpfte Oktaeder. THOMSON (System). Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen, entwickeln Salzsäure und Chlor, und lassen ein Gemenge von Dreifach- und Einfach-Chlorgold. BERZELIUS. Sie zerfließen an der

Luft, PROUST, sie sind in Wasser nicht ganz so löslich, wie das Dreifachchlordgold, BERZELIUS. — Dampft man die Lösung des Goldes in Salpetersalzsäure im Wasserbade Tage lang ab, so bleibt sie flüssig, gesteht aber beim Erkalten zu einer Krystallmasse.

**Saure Chlorgoldlösung.** — *Gewöhnliche Goldlösung.* — Die rothgelbe normale Lösung färbt sich bei Salzsäurezusatz sogleich blasser gelb. BERZELIUS. Wird am reinsten erhalten durch Auflösen der oben beschriebenen Krystalle in Wasser; mit überschüssiger Salzsäure gemischt, beim Erhitzen von überschüssigem Gold mit Salpetersalzsäure, zu welcher man noch so lange Salzsäure fügt, als sich salpetrige Dämpfe entwickeln. Ohne diese Vorsicht bleibt zugleich unzersetzte Salpetersäure beigemischt. Wurde Salzsäure mit Salpeter angewandt, so hält die Lösung zugleich Chlorkalium; und bei Anwendung von Salpetersäure mit Salmiak oder Kochsalz hält sie zugleich salpetersaures Ammoniak oder Natron. Auch die wässrige Lösung von Kochsalz, Salpeter und Alaun löst das Gold; dieses war das *Menstruum sine strepitu* der Alten. — Die Lösung ist citronengelb ins Pomeranzen gelbe; sie schmeckt herb und bitter, und färbt die Haut bei Lichteinwirkung purpurroth.

Folgendes sind die *Reactionen der normalen Goldlösung* und der *sauren Goldlösung*: In Fällen, in welchen die Natur der Goldlösung vom Beobachter nicht angegeben wurde, ist diese schlechtweg Goldlösung genannt.

Viele Stoffe reduciren daraus metallisches Gold oder das purpurne Oxyd: Die normale Lösung, in sehr verdünntem Zustande in einer verschlossenen Flasche 3 Jahre lang in den Schatten gestellt, setzt viele zarte Goldflittern ab. BASSEYRE (*Ann. Chim. Phys.* 54, 46). Die saure hält sich unverändert. Die normale, an der Luft verdunstend, setzt etwas Gold an die Wandungen ab; auch in einem Gefäße aufbewahrt, welches mit Stickgas gefüllt ist, setzt sie etwas Gold ab. Also wirkt der Stickstoff reducirend. FISCHER (*Pogg.* 17, 187). — Hindurchgeleitetes Wasserstoffgas färbt die normale Lösung roth. OBERKAMPF. vgl. (III, 666, unten). — Phosphor schlägt aus der normalen und der sauren Lösung in kurzer Zeit das Gold als eine, den Phosphor überziehende, gelbe ductile Haut nieder. — Unterphosphorige Säure, DULONG, und phosphorige Säure fallen das Gold aus beiden Lösungen schnell als metallisches Pulver. Mit der Goldlösung auf Papier gemachte Schriftzüge in einer Luft und Phosphor haltenden Flasche werden metallisch. GROTHUSS. — Phosphorwasserstoffgas fällt aus der Goldlösung metallisches Gold. H. ROSE (*Pogg.* 14, 184). — Nach OBERKAMPF färbt Phosphorwasserstoffgas die Lösung erst braun, dann purpurn, und fällt, unter Bildung von Phosphorsäure, metallisches Gold, aber wenn es im Ueberschuss einwirkt, auch Phosphorgold. Letzteres ist nach H. ROSE nicht der Fall. — Schwefel wirkt auf die kalte Goldlösung nicht ein; in der heißen wird er mit Goldadern durchzogen. FISCHER (*Pogg.* 12, 505). — Schweflige Säure und schweflige saure Alkalien reduciren die Goldlösung in der Kälte sogleich, so dass sie das Licht mit bläulicher Farbe durchfallen lässt; beim Kochen

scheidet sich das Gold als braunes Pulver ab. BERTHIER (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 89). Die schweflige Säure wird hierbei zu Schwefelsäure. JACQUELAIN. Die Reduction erfolgt auch bei großer Verdünnung, nur nicht bei sehr überwiegender Salzsäure, selbst wenn man diese durch Ammoniak abstumpft. WACKENRODER (*J. pr. Chem.* 18, 295). — Selen wirkt bloß auf die heiße Goldlösung und erhält einen Ueberzug von Gold, welcher die weitere Einwirkung hindert. FISCHER. — Stickoxydgas und der Dampf der rauchenden Salpetersäure reducirt aus der normalen und der sauren Lösung das Gold. Jede Blase des Stickoxydgases wird von Gold eingehüllt, und bald ist alles Metall gefällt. FISCHER (*Pogg.* 17, 187). Auch salpetrigsaures Kali fällt das Gold aus der sauren Lösung rasch und vollständig. Schwächer wirkt Salpeter, einige Zeit in Fluss erhalten. FISCHER (*Pogg.* 17, 480). — Die meisten unedlen Metalle, so wie Quecksilber, Silber, Palladium und Platin fallen das Gold, theils metallisch als braunes Pulver, oder als vergoldenden Ueberzug, theils als Purpur, welcher eine Verbindung des purpurnen Goldoxyds ( $\text{III}$ , 658) mit dem Oxyde des andern Metalls sein möchte. — Mangan reducirt aus der Goldlösung das Gold sehr schwach. FISCHER. [Wegen Kohlenstoffgehalts?] — Arsen fällt das Gold rasch metallisch. FISCHER. Es gibt einen Purpur. LESAGE. — Antimon, welches sehr langsam wirkt, wird in der Goldlösung vergoldet. FISCHER. Es erzeugt einen Purpur. LESAGE. — Tellur bekleidet sich mit Gold, wodurch die weitere Wirkung, selbst in der Wärme, gehemmt wird. FISCHER (*Pogg.* 12, 508). — Wismuth fällt das Gold schon in einigen Stunden vollständig und wird vergoldet. FISCHER (*Pogg.* 9, 255). Es liefert einen Purpur. LESAGE. — Zink fällt das Gold rasch und vollständig als braunes Pulver. FISCHER. — Cadmium bewirkt langsame Fällung des Goldes als braunes Pulver. FISCHER. — Zinn fällt aus der Goldlösung rasch zuerst metallisches Gold, dann Goldpurpur. FISCHER. — Blei bewirkt rasche metallische Fällung in Dendriten. FISCHER. — Eisen und Kobalt fallen das Gold schnell und vollständig als braunes Pulver. FISCHER. — Nickel wirkt eben so, doch langsamer. FISCHER. — Kupfer fällt das Gold schnell und vollständig, als braunes Pulver. FISCHER. — Quecksilber nimmt das Gold langsam zu einem Amalgam auf. FISCHER. — Silber bewirkt langsame Fällung des Goldes. FISCHER (*Pogg.* 9, 255). Es erzeugt einen Purpur. THOMSON (*System*). — Platin reducirt Gold aus der neutralen Lösung und aus der Lösung des Chlorgoldnatriums, aber nicht aus der sauren Goldlösung. Das Platin behält diese Wirkung, nachdem es mit Salzsäure, Salpetersäure oder Salpetersulfsäure gekocht wurde, aber nicht mehr nach dem Kochen mit Vitriolöl. FISCHER (*Pogg.* 16, 194). — Palladium fällt das Gold vollständig. FISCHER (*Pogg.* 10, 607). — Titan, Scheel, Molybdän und Chrom wirken nicht reducierend. FISCHER (*Pogg.* 16, 127). — Arsenwasserstoffgas und Antimonwasserstoffgas fallen aus der Goldlösung das Gold, ersteres unter Bildung von arseniger Säure. SOUBEIRAN, JACQUELAIN. — Arsenige Säure, in Salzsäure gelöst, fällt das Gold langsam, in der Wärme schnell. LEVOL. — Dreifachchlorantimon fällt das Gold vollständig, bei großer Verdünnung als besonders schönes mattes goldfarbiges Pulver, bei größerer Concentration dendritisch.  $3\text{SbCl}_3 + 2\text{AuCl}_3 = 3\text{SbCl}_5 + 2\text{Au}$ . Das sich bildende Fünfachchlorantimon zerfällt mit dem Wasser in Salzsäure und Antimonsäure, welche sich dem Golde beimengen kann. Das Gold muss hierzu in einem Gemisch von wenig Salpetersäure und viel Salm-



säure gelöst werden, damit alle Salpetersäure zersetzt werde, welche noch mehr Antimonsäure bilden würde, und damit der Ueberschuss der Salzsäure die Antimonsäure gelöst erhalte. Die Lösung der antimonigen Säure in Salzsäure reducirt nicht das Gold. LEVOL (*N. Ann. Chim. Phys.* 76, 505; auch *J. pr. Chem.* 24, 258). Auch das Chlorantimon dürfte in einer sehr sauren Lösung anzuwenden sein. — Eisenoxydulsalze, wie Eisenvitriol, fällen aus der normalen und sauren Lösung das Gold als zartes braunes Pulver, welches der Flüssigkeit bei auffallendem Lichte eine braune, und bei durchfallendem Lichte und hinreichender Verdünnung eine blane Farbe ertheilt.  $\text{AuCl}_3 + 6(\text{FeO}, 3\text{SO}_3) = \text{Au} + 2(\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3) + \text{Fe}_2\text{Cl}_3$ . — Eine Lösung von Chlorgold, welche 1 Th. Gold in 40000 Flüssigkeit hält, erscheint bei Eisenvitriolzusatz bei auffallendem Lichte noch braun, bei durchfallendem blau; beträgt die Flüssigkeit 80000 Th., so erscheint sie himmelblau; bei 160000 Th. blaviolett, auch bei auffallendem Lichte; bei 320000 Th. sehr blaviolett; bei 640000 Th. kaum merklich violett. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 8, 586). — Die Fällung, auch aus einer sehr verdünnten Goldlösung, erfolgt durch Eisenvitriol vollständig; Zusatz von viel Salzsäure beschleunigt die Wirkung, und Erhitzen bewirkt Vereinigung des Goldes zu Blättchen. MORIN. — Salzsaures Zinnoxidul fällt aus der concentrirteren normalen oder sauren Goldlösung braunes pulvriges Goldzinn, aus der verdünnten Goldpurpur. s. *Goldpurpur*. Eine Chlorgoldlösung, welche 1 Th. Gold auf 10000 Th. Flüssigkeit hält, gibt mit salzsaurem Zinnoxidul einen rothen Niederschlag; bei 20000 bis 40000 Th. Flüssigkeit: weinrothe Färbung; bei 80000 Th.: braunrothe Färbung; bei 160000 bis 320000 Th.: blasse braune Färbung; diese ist bei 640000 Th. kaum noch merklich. LASSAIGNE. — Ein Gemisch der Chlorgoldlösung mit salzsaurem Fünffachchlorantimon oder Dreifachchlorwismuth gibt nicht nur mit salzsaurem Zinnoxidul, sondern auch mit Eisenvitriol oder salpetersaurem Quecksilberoxydul einen purpurnen Niederschlag. BUISSON (*J. Pharm.* 16, 626 u. 641). Dagegen erhielt DESMARRES (*J. Pharm.* 17, 219) aus Chlorgoldlösung, mit saurem salzsauren Antimonoxyd, oder salpetersaurer Wismuthlösung gemischt, dann mit sehr verdünntem Eisenvitriol versetzt, bloß einen Niederschlag von metallischem Gold und keinem Purpur. Die Lösung des Halbchlorkupfers in Salzsäure fällt aus der normalen und sauren das Gold, Proust; eben so die Lösung des Halbbromkupfers in Hydrobrom, Löwig. — Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt dicke dunkelblaue Flocken, die beim Erhitzen des Gemisches in blauschwarzes Goldpulver übergehen. Der mit der sauren Lösung in der Kälte erzeugte Niederschlag ist violett, und hält Gold, Quecksilber und Chlor. PROUST. Er ist blaugrau, und eine Verbindung von Quecksilberoxyd mit rothem Goldoxyd. FISCHER (*Schw.* 56, 365). Er ist violettes Goldoxydul. FRIQUET. — Mischt man die beiden, nach bestimmten Verhältnissen bereiteten, concentrirten sauren Lösungen bei 100°, so wird das Gold als zartes, zum Porcellanmalen geeignetes Pulver gefällt.

Viele organische Verbindungen scheiden aus der Goldlösung theils metallisches Gold, theils rothes Oxyd ab, welches dann mit der mehr oder weniger zersetzten organischen Verbindung einen rothen Niederschlag bildet. Bei diesen Fällungen ist es am einfachsten, sich das Chlorgold als salzsaures Goldoxyd zu denken; dessen Sauerstoff tritt ganz oder theilweise an den Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Verbindung, unter Bildung von Kohlensäure und Wasser. — Kleesäure fällt aus der normalen und sauren Lösung langsam im Dunkeln, schneller im Lichte alles Gold me-

tallisch, unter Entwicklung von Kohlensäure. PELLETIER. Das Gemisch färbt sich sogleich bei auffallendem Lichte braun, bei durchfallendem grün, und setzt bei 24stündigem Erwärmen alles Gold in Metallblättchen ab. G. ROSE (*Pogg.* 22, 170). Die Goldlösung, auf krystallisirte Klee-säure oder klee-saures Ammoniak getropfelt, gibt in 15 Stunden eine lebhaft rothe Färbung. BUISSON. Diese rothe Färbung vermochte BRAZZELIUS (*Jahresbericht* 11, 119) auf keine Weise zu erhalten. Im Sonnenlicht oder in der Wärme können Klee-säure und Citron-säure Purpur liefern. DESMARZET. — Ameisensäure und ameisensaures Kali fällen die verdünnte Lösung nur sehr unvollkommen, und selbst beim Einkochen mit viel Kalisalz bleibt  $\frac{1}{2}$  Gold gelöst. MORIN (*J. Pharm.* 26, 104). — Weinsäures, citronensaures oder essigsäures Kali fällt aus der Goldlösung das metallische Gold ohne Kohlensäurebildung. PELLETIER. Weinsäures Natron fällt das Gold erst beim Erhitzen, aber dann rasch. B. PHILLIPS (*Phil. Mag.* J. 2, 95). Ueberschüssige Salzsäure erschwert oder hindert die Fällung durch diese pflanzensauren Salze. PELLETIER. — Brenztraubensäure fällt beim Erhitzen des Gemisches das Gold vollständig und mit Metallglanz. BRAZZELIUS (*Pogg.* 36, 29). — Gallussäure scheidet auch aus der verdünnten sauren Lösung unter erst gelblicher, dann brauner Färbung sogleich metallisches Gold ab. Galläpfeltinctur färbt die Lösung erst braun, dann purpurroth, und fällt dann metallisches Gold. PFAFF (*Analyt. Chem.*). — Aether, flüchtiges Oel und frisch-geglühte Kohle scheiden das Gold nur im Sonnenlichte, oder bei 100° ab. RUMFORD (*Scher. J.* 2, 8). Erstere bewirken Vergoldung der Gefäßwandungen; die Kohle bedeckt sich stellenweise mit Gold. — Zucker, Manna, Gummi, Obst-säfte und das Decoct von Katchu, Sumach, Gelbholz, Fustelholz, Avignonkörnern, Brasilienholz, Cochenille, Anis oder Gummigutt gibt mit der Goldlösung rothe pulvrige Niederschläge. PROUST (*Scher. J.* 10, 95). Beim Kochen der Goldlösung mit Zucker erhält man zuerst einen hellrothen, dann einen dunkelrothen Niederschlag. Mit Glycerin gibt sie etwas unter 100° sogleich ein violettes Pulver. A. VOGL. — Die Lösung von 1 Th. Dreifachchlorgold in 30 Wasser, mit Weingeist, Zuckerlösung, Gummilösung oder durch Kochen erhaltener Stärkemehl-lösung gemischt, setzt langsam im Dunkeln, aber schon in einigen Stunden im Lichte metallisches Gold ab, so dass sie bei auffallendem Lichte braun, bei durchfallendem blau erscheint. FISCHER (*Kunst. Arch.* 9, 349). — Leinwand, Seide, Wolle, Epidermis oder Elfenbein, mit der Lösung getränkt, färben sich im Lichte purpurn. — Seidenband, mit Goldlösung befeuchtet, färbt sich im Lichte purpurn, und gibt beim Glätten keine Goldfarbe; es bleibt dann in Wasserstoffgas im Dunkeln purpurn, erhält aber im Sonnenlicht die Farbe des matten Goldes, wird aber, in der Brieftasche aufbewahrt, wieder purpurn, vielleicht, weil die Salzsäure nicht völlig ausgewaschen war. CARUZZI (*J. pr. Chem.* 10, 380). — Bei Zusatz von Kali reduciren fast alle organische Verbindungen das Gold, und fällen es sogleich, oder bisweilen erst nach einiger Zeit als schwarzes Pulver. Wärme beschleunigt diese Fällung. H. ROSE (*Anal. Chem.*).

Hydrothion fällt aus jeder Goldlösung in der Kälte Dreifachschwefelgold in dunkelbraunen Flocken. Bis zu 20000facher Verdünnung. PFAFF. Bei 10000 Th. Flüssigkeit auf 1 Th. gelöstes Gold zeigt sich bräunliche Färbung ohne Niederschlag, bei 20000 bis 40000 Th. schwächere, bei 80000 Th. kaum noch merkliche. LASSAIGNE. — Leitet man den Dampf des kochenden Wassers, mit sehr wenig Hydrothion beladen, durch die Goldlösung, so erfolgt eine erst purpurbraune, dann purpurrothe, dann violette Färbung. PFAFF (*Schw.* 52, 318). — Unterschweifigsaures Natron, in überschüssige Goldlösung getropfelt, fällt Schwefelgold. FIZEAU. — Iodkalium fällt gelbes Einfachiodgold unter Freiwerden von Iod. PELLETIER. Hydriod färbt die Goldlösung dunkler und gibt nach 4 Stunden einen gelben Niederschlag. FLEISCHL (*Schw.* 43, 397).

**Vitriolöl** schlägt aus der concentrirteren normalen Goldlösung Dreifachchlordgold nieder; beim Erhitzen der Mischung bis zu 150° entwickelt dieses Chlorgas und wird zu Einfachchlordgold und zu metallischem Gold; eben so verhalten sich wässrige Phosphor- und Arsen-Säure; Salpetersäure wirkt wegen ihrer leichten Verdampfbarkeit gar nicht ein. **PELLETIER.** — Salpetersaures oder schwefelsaures Silberoxyd schlägt aus der normalen Goldlösung ein bräunlichgelbes Gemenge von Goldoxyd und Chlorsilber nieder, und in der Flüssigkeit bleibt bloß die Schwefel- oder Salpeter-Säure. **PELLETIER.** — Auch salpetersaures Quecksilberoxyd fällt aus der sauren Goldlösung ein gelbes, Goldoxyd, Kalomel, Aetzsulphat und Wasser haltendes, beim Erhitzen mit Schwefel verpuffendes Pulver. **PROUST.** Der Niederschlag ist schmutzigrün und verändert sich nicht merklich beim Kochen des Gemisches.

**Aetzendes oder kohlen-saures Ammoniak** schlägt aus der Goldlösung das meiste Gold als Knallgold nieder; es bleibt um so mehr Gold gelöst, je saurer die Goldlösung ist und je mehr im Ueberschuss das Ammoniak angewandt wird. — **Fixe Alkalien**, so wie Bittererde, in einer zur Zersetzung des Chlorgoldes unzureichenden Menge zur normalen oder sauren Goldlösung gefügt, verdunkeln ihre Farbe und geben erst nach einigen Stunden einen rothgelben Niederschlag von Goldoxydhydrat, welches Chlorgold und Goldoxyd-Alkali enthält. Die Fällung wird durch Erhitzen beschleunigt; die darüberstehende Flüssigkeit hält neben dem unzersetzt gebliebenen Chlorgold das gebildete Chloralkalimetall. — **Kali**, **Natron**, **Baryt**, **Strontian** oder **Kalk** in ungenügender Menge fällt aus der Goldlösung gelbes basisch-salzsäures Goldoxyd [unreines Hydrat, III, 660]; die darüberstehende rothgelbe Flüssigkeit gibt beim Erhitzen noch einen gelben Niederschlag, doch bleibt Gold gelöst. **OVERKAMPF.** — **Kali**, nicht ganz bis zur Sättigung der Säure zu der Goldlösung gefügt, färbt sie anfangs durch Entziehung der überschüssigen Säure rothgelb, und erzeugt nach mehreren Stunden, beim Erhitzen schneller, einen rothgelben Niederschlag. Doch bleibt sowohl bei Anwendung der normalen, als der sauren Lösung ein Theil des Goldes mit rothgelber Farbe als Chlor-Goldkalium gelöst. **PELLETIER.** Der Niederschlag löst sich in überschüssigem **Kali**, nur wenig braunes oder blaues Gold zurücklassend. **VAUQUELIN.** — Das durch **Baryt** gefällte Goldoxyd hält, wenn auch der **Baryt** zur völligen Zersetzung des Chlorgoldes nicht genügt, **Baryt** gebunden, nebst etwas Chlorgold. **PELLETIER.** — Eine ungenügende Menge von Bittererde fällt aus der Goldlösung Goldoxydhydrat, in Verbindung mit etwas Bittererde, und Chlorgold. Die darüberstehende braungelbe Flüssigkeit hält Chlorgold und Chlormagnium. **PELLETIER.** — Ein Ueberschuss der fixen Alkalien fällt trocknes Goldoxyd (seltner das Hydrat), in Verbindung mit dem fällenden Alkali; doch bleibt um so mehr Gold in Gestalt von Goldoxyd-Alkali mit sehr blasser Farbe gelöst, je mehr das Alkali vorwaltet, und je mehr die Flüssigkeit Chloralkalimetall hält. — Ueberschüssiges **Kali** fällt aus der normalen Lösung nach einiger Zeit braunschwarzes wasserfreies Goldoxyd, dessen Menge beim Erwärmen der Flüssigkeit zunimmt. **OVERKAMPF.** — Ueberschüssiges **Kali** wandelt die zuerst in der sauren Lösung hervorgebrachte braungelbe Farbe in eine um so blasser grüngelbe um, je mehr das **Kali** vorwaltet, und gibt einem geringen, höchstens 0,1 des gelösten Goldes betragenden, Niederschlag

von schwarzem, Kali-haltenden Goldoxyd, welcher um so weniger beträgt, je mehr Kali man zufügte. Die blass grüngelbe Flüssigkeit hält Goldoxydkali in Verbindung mit Chlorkalium, und nimmt mit Säuren, auch mit schwachen, die Farbe der Goldlösung an, indem wieder Chlor-Goldkalium entsteht. PELLETIER. — Ueberschüssiger Baryt erzeugt mit der normalen Lösung in der Kälte den gelben Niederschlag von basischem Salz [unreinem Hydrat], aber in der Hitze den braunschwarzen von trockenem Oxyd, und er fällt das Gold am vollständigsten, doch bleibt immer ein Theil gelöst. OBERKAMPF. — Auch in der Kälte gibt der Baryt einen schwarzen Niederschlag von, mit Baryt verbundenem, wasserfreien Goldoxyd. Die darüberstehende Flüssigkeit hält Chlorbaryum und Goldoxyd-Baryt. PELLETIER. — Ueberschüssige Bittererde fällt aus der Goldlösung Goldoxydhydrat, mit Bittererde theils verbunden, theils gemengt; die darüberstehende farblose Flüssigkeit hält Chlormagnium und Goldoxyd-Bittererde, und färbt sich mit Salzsäure gelb. — Der Bittererde ähnlich verhält sich das Zinkoxyd. PELLETIER. — Enthält die Goldlösung viel Chloralkalimetall, oder viel freie Salzsäure, welche mit den ersten Mengen des zugefügten Alkali's Chloralkalimetall erzeugt, so gibt sie weder mit Ammoniak, noch mit den fixen Alkalien einen Niederschlag. OBERKAMPF. — Sättigt man normale Goldlösung genau mit kohlensaurem Natron und kocht, so fällt fast alles Gold als Oxyd nieder; übersättigt man dann die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron und neutralisirt sie in der Hitze mit Schwefelsäure, so wird der Rest des Goldoxyds gefällt unter völliger Entfärbung der Flüssigkeit. FRIEDRICH. — In der Kälte fällt zweifach-kohlensaures Kali nicht die Goldlösung und schlägt nur etwa vorhandenes Kupferoxyd nieder. DUPORTAL u. PELLETIER (*Ann. Chim.* 78, 47). — Einfach- und zweifach-kohlensaures Kali oder Natron füllen in der Kälte bei keinem Verhältnisse die Goldlösung und färben sie nur dunkler gelb. In der Siedhitze bewirken sie, in kleiner Menge zugefügt, einen braungelben Niederschlag, aber, im Ueberschuss angewandt, liefern sie eine klare, fast farblose Flüssigkeit. — Weißer Marmor, mit Goldlösung befeuchtet, färbt sich nicht im Tageslicht, aber im Sonnenlichte oder beim Erwärmen purpurn. DESMARST.

Phosphorsaures Natron, Einfach- oder Anderthalb-Cyaneisenkalium, so wie Cyanquecksüber, fallen nicht die Goldlösungen.

#### Gold und Stickstoff.

A. *Stickstoff-Gold?* — Verfäbrt man wie bei der Bereitung des Stickstoffzinks (III, 31) mit Salmiak und Chlorgold, so erhält man am — Pol einen schwarzen Stoff, von 10,3 spec. Gew., von welchem 1 Gram beim Erhitzen 0,01 Cubikzoll engl. Stickgas entwickelt. GROVE.

B. *Salpetersaures Goldoxyd.* — a. Durch Eisenvitriol frischgefälltes Gold löst sich in concentrirter Salpetersäure, fällt aber oft schon beim Schütteln der Flüssigkeit daraus nieder. BERGMAN u. BRANDT (*Bergm. Opusc.* 3, 356).

b. Auch feine Goldblättchen lösen sich nach TENNANT (*Scher. J.* 1, 307) in rauchender Salpetersäure mit Pomeranzenfarbe. Diese Lösung lässt, in Wasser geschüttet, Goldoxyd fallen; war sie aber vorher mit einem Ueberschuss von rauchender Salpetersäure vermischt, oder enthält das Wasser etwas salpetrigsaures Kali, so schlägt sich das Gold, welches seinen Sauerstoff an die salpetrige Säure abtritt, metallisch nieder.

c. Frischgefälltes Goldoxyd oder Goldoxydhydrat löst sich in starker Salpetersäure etwas reichlicher auf, als in Vitriolöl,

und zwar mit gelbbrauner Farbe. Die Lösung setzt beim Abdampfen erst Goldoxyd ab, und lässt zuletzt ein schwarzes Gemenge von Oxyd und Metall; Wasser fällt aus ihr, wenn keine Salzsäure zugegen ist, sämtliches Goldoxyd, und zwar im Hydratzustande. VAUQUELIN, PELLETIER.

C. *Goldoxydul-Ammoniak*. — Durch Behandlung des Goldoxyduls mit wässrigem Ammoniak. — Violett. — Verpufft beim Erhitzen. FIGUIER.

D. *Goldoxyd-Ammoniak*. — *Knallgold*; *Aurum fulminans*. — 1. Goldoxyd verwandelt sich unter ätzendem, schwefelsaurem, salzsaurem oder salpetersaurem Ammoniak in Knallgold. — Unter Aetzammoniak nimmt das Goldoxyd um 23,3 Proc. zu, SCHEELÉ (*Opusc.* 1, 102); unter den genannten Ammoniaksalzen nimmt es um 30 Proc. zu, BERGMAN (*Opusc.* 2, 183), und die Flüssigkeit wird sauer reagierend, BERGMAN, SCHEELÉ. — Das nach (3) dargestellte Goldoxyd, 24 Stunden mit starkem Ammoniak zusammengestellt, dann gewaschen und bei 100° getrocknet, liefert ein, heftig verpuffendes, bald dunkelolivengrünes, bald heller grünes Knallgold. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 44, 167). — 2. Aus der Chlorgoldlösung fällt ätzendes oder kohlensaures Ammoniak das Knallgold. Es bleibt um so mehr Gold gelöst, je mehr freie Säure die Goldlösung enthält, und einen je größern Ueberschuss von Ammoniak man anwendet. 100 Th. Gold liefern bei diesem Verfahren ungefähr 125 Th. Knallgold. BERGMAN. Je besser man das Knallgold auswäscht, zuletzt durch Kochen mit Wasser, desto leichter und heftiger verpufft es; auch Kochen mit wässrigem ätzenden oder kohlensauren Kali, dann Waschen mit Wasser, verstärkt die Knallkraft. BERGMAN. — Auch nach 3tägigem Auswaschen mit Wasser trübt das Ablaufende noch Silberlösung. DUMAS. — Man wasche das Knallgold mit heissem, ammoniakhaltenden Wasser, um das beigemengte Chlorgold zu entziehen. BERZELIUS. — 3. Auch aus der Lösung des Goldoxyds in Schwefel- oder Salpetersäure schlägt Ammoniak Knallgold nieder. BERGMAN. — 4. Aus der Lösung des Goldes in Salmiak-haltender Salpetersäure fällt Kali Knallgold. BASILIUS VALENTINUS.

Nach (1) grünes Pulver, DUMAS, nach (2 bis 4) braun-gelbes.

DUMAS (1).				DUMAS (3).			
2N	28	10,89	9,0	21N	294	10,04	9,88
6H	6	2,34		64H	64	2,18	
Au	199	77,48	76,1	11Au	2189	74,74	73 bis 74
3O	24	9,34		30O	240	8,20	
				4Cl	141,6	4,84	4,50
257 100,00				2928,6 100,00			

Das nach (1) bereitete Knallgold ist hiernach =  $2\text{NH}_3, \text{AuO}_3$ , oder, wie DUMAS vorzieht, =  $\text{NH}_3, \text{AuN} + 3\text{HO}$ . — Bei der Berechnung des nach (3) bereiteten Knallgoldes, welches von Dumas zwar mit kaltem, aber nicht mit kochendem Wasser gewaschen wurde, nahm ich an, es sei ein loses (wohl je nach der Temperatur beim Auswaschen veränderliches) Gemisch von 1 At. Chlorgoldammonium und 10 At. des Knallgoldes (1) =  $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{AuCl}_3 + 10(2\text{NH}_3, \text{AuO}_3)$ . Die Berechnung kann nur als eine ungefähre gelten. DUMAS nimmt für (3) die Formel an:  $2(2\text{NH}_3, \text{AuN}) + (2\text{NH}_3, \text{AuCl}) + 9\text{HO}$ .

PROUST fand im Knallgold (2) 73 Proc. Gold. Schon SCHEELÉ hatte gefunden, dass der Sauerstoff im Goldoxyd des Knallgoldes nicht hin-

reicht, um allen Wasserstoff des Ammoniaks in Wasser zu verwandeln, oder, der damaligen Ansicht gemäß, dass das Phlogiston im Ammoniak mehr als hinreichend sei, um den Goldkalk zu Metall zu reduciren.

Das Knallgold verpufft beim Reiben, Stoßen oder Erhitzen, oder beim Daraufleiten eines elektrischen Funkens mit heftigem scharfen Knall und schwachem Lichte zu Gold, Stickgas, Ammoniak und Wasser. — Die Leichtigkeit und Heftigkeit der Verpuffung wird erhöht durch Auskochen mit Wasser, und noch mehr mit solchem, welches ätzendes oder kohlessaures Kali enthält, so wie durch behutsames Erhitzen. Schon das Reiben mit einem Papierstreifen kann dann die Explosion bewirken. BERGMAN. [Hierdurch wird die anhängende Chlorverbindung gelöst oder zersetzt, und die Feuchtigkeit ausgetrieben.] — Einige Stunden bei 100° erhalten, wird das Knallgold so entzündlich, dass man es kaum berühren darf. DUMAS. — Feuchtes Knallgold verpufft beim Erhitzen nicht eher, als bis es trocken geworden ist, und dann nicht auf einmal heftig, sondern in einzelnen Theilen, im Verhältniss, als diese ihr Wasser verlieren. BERGMAN. Die Verpuffung durch Erwärmen erfolgt bei 143°. DUMAS. Der Hitze, bei der es verpufft, nahe gebracht, zeigt das Knallgold eine schwärzliche Färbung. BERGMAN. — Beim Verpuffen auch des trocknen Knallgoldes, zersetzt sich nur ein Theil; der andere wird unzersezt auseinander geschleudert, und veranlasst neue Verpuffungen, wenn er auf das darunter befindliche Kohlenfeuer fällt. BERGMAN. — Bei der Verpuffung wird die Unterlage durchschlagen, und daraufliegende Gegenstände werden in die Höhe geschleudert. Silber und Kupfer, die hierzu dienen, werden vergoldet. Knallgold, einem Kerzenlicht von der Seite genähert, löscht es beim Verpuffen aus. Die Verpuffung größerer Massen zerschmettert Fenster und Thüren. BERGMAN. 1 Drachme Knallgold, in eine Glasflasche gebracht, zerschmetterte sie beim Hineindreihen des Stöpsels, weil sich in der Mündung noch Theilchen Knallgoldes befanden, und durch die Glassplitter wurden beide Augen des Arbeiters rettungslos vernichtet. BAUMÉ. — Beim Verpuffen in starken verschlossenen Gefäßen liefert  $\frac{1}{2}$  Drachme Knallgold 7 Decimalkubikzoll Stickgas. BERGMAN. 1 Gr. Knallgold liefert dabei Stickgas, dessen Volum dem von  $1\frac{1}{2}$  Drachmen Wasser gleich ist. SCHEELE. — Wird das Knallgold behutsam mit großen Mengen fremdartiger feingepulverter Stoffe gemengt, z. B. mit Alkalisalzen, Erdsalzen, Erden u. s. w., so lässt sich das Gemenge ohne Verpuffung erhitzen. BERGMAN. Auch Kupferoxyd verhält sich so; beim Glühen damit entwickelt sich Stickgas, kein Stickoxydgas. Der Rückstand hält metallisches Kupfer und Chlorkupfer. DUMAS. — Auch das Gemenge von 1 Th. Knallgold und 1 bis 2 Schwefel zeigt bei allmähligem Erhitzen keine Verpuffung. Ebenso kann man das Knallgold allmählig in schmelzenden Schwefel eintragen, ohne Verpuffung. BERGMAN. Das Gemenge, mit der 16fachen Schwefelmenge allmählig erwärmt, bläht sich bei 150° auf, entwickelt Gas, und lässt nach dem Verbrennen des Schwefels 73 bis 74 metallisches Gold. DUMAS. — Erhitzt man Knallgold mit größter Vorsicht nahe bis zu der Temperatur, bei der es verpuffen würde, dann wieder schwächer, dann wieder stärker, wobei jede Reibung zu vermeiden ist, so lässt es sich endlich bis zum Glühen erhitzen, ohne dass Verpuffung erfolgt. BERGMAN. Knallgold, einige Stunden lang bei 130° erhalten, dann bei 140°, dann bei 150 und 160°, lässt sich dann ohne Verpuffung glühen, wobei alles Gold zurückbleibt. DUMAS. — Hydrothiongas und salzsaures Zinnoxidul zersetzen das Knallgold ohne alle Verpuffung, letzteres unter Bildung von Goldpurpur. PROUST. — In Vitriolöl gelinde erhitzt, bleibt das Knallgold unverändert; steigt aber die Hitze bis zum Sieden, so wird es ohne Verpuffung zu metallischem Gold, und bei weiterem Einkochen

sublimirt sich schwefelsaures Ammoniak. **BERGMAN.** — Mit verdünnter Schwefelsäure, so wie mit Salpetersäure, lässt es sich ohne Zersetzung kochen, weil ihr Siedpunct nicht so hoch liegt. **BERGMAN.** — Kochende Salzsäure löst das Knallgold ein wenig; der ungelöst gebliebene Theil ist unverändertes Knallgold; aus der Lösung fällt Kali wieder Knallgold. **BERGMAN.** Aus der Lösung fällt Kupfer Gold, und die übrige Flüssigkeit, mit kohlen saurem Kali destillirt, liefert kohlen saures Ammoniak. **SCHKELE.** — Wässrige Alkalien, die meisten Säuren und Weingeist verändern auch beim Erwärmen nicht das Knallgold.

Versetzt man die Goldlösung mit einer unzureichenden Menge von Ammoniak, so fällt ein mehr gelbgefärbtes Knallgold nieder, welches neben Goldoxyd-Ammoniak auch Chlorgold hält, erst bei höherer Temperatur und nicht so heftig verpufft, wie das reinere Knallgold, und welches, mit 18 Th. Kieselerde gemengt und erhitzt, salzsaures und Stick-Gas entwickelt. **BRANZELIUS (Lehrbuch).**

Die über dem nach (9) dargestellten Knallgolde stehende Flüssigkeit hält Goldoxydammoniak, wahrscheinlich mit dem salzsauren Ammoniak zu einem Doppelsalze verbunden.

Die Lösung des Dreifachiodgoldes in wässrigem Hydr iod gibt mit Ammoniak einen bei überschüssigem Ammoniak dunkelbraunen, bei überschüssiger Iodgoldlösung schwarzen Niederschlag, der beim Erhitzen wie Knallgold verpufft, unter Entwicklung von Iod und Ammoniak. Heisse Salpetersäure verwandelt ihn unter Entwicklung von Iod in ein Gemenge von Gold und Einfachiodgold. **JOHNSTON.**

**E. Dreifachiodgold-Hydr iod ammoniak oder Dreifachiodgold ammonium.** — Die durch Digestion erhaltene Lösung des Dreifachiodgoldes in Hydr iod ammoniak liefert schwarze, stark glänzende, platte 4seitige Säulen, an feuchter Luft zerfließend. **JOHNSTON.**

**F. Dreifachchlorgold-Salmiak oder Dreifach-Chlorgold ammonium.** — a. **Gelbes.** — Die neutrale Chlorgoldlösung, mit Salmiak gemischt, liefert bei freiwilligem Verdunsten goldgelbe, durchsichtige Nadeln, oder gerade rectanguläre Säulen, mit 4 Flächen zugespitzt, oder große rhombische Tafeln. — Das krystallisirte Salz fängt an der Luft schon in einigen Minuten zu verwittern an. Es verliert schon über 100° alles Wasser und wird dunkler, aber beim Erkalten wieder blassgelb. Es schmilzt bei stärkerer Hitze zu einer röthlichen Flüssigkeit, entwickelt Chlor und Salmiak und lässt Gold. Bei behutsamem Erhitzen erfolgt diese Zersetzung ohne alle Schmelzung, so dass das Gold noch die Gestalt der Krystalle besitzt. **JOHNSTON.**

b. **Rothes.** — 1. Das gelbe Salz löst sich in heißer Salpetersalzsäure unter Aufbrausen zu einer bald rothgelben, bald tief blutrothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten gelbe Säulen absetzt, denen von a ähnlich, aber sich bei 149° dunkelroth färbend. Beim Abdampfen der Lösung bleibt eine blutrothe, und wenn man bis zu anfangender Zersetzung erhitzt, dunkelpurpurrothe Masse, welche an der Luft äußerst schnell zu einer gelben Flüssigkeit zerfließt, bei deren Abdampfen man eine rothe Flüssigkeit erhält, beim Erkalten zu

einer aus dunkelrothen Nadeln bestehenden Masse erstarrend. Weingeist gibt mit dieser Masse unter Ausscheidung von Salmiak und grüngelben Goldtheilchen eine dunkelrothe Lösung, bei deren Abdampfen rothgelbe 4seitige Säulen erhalten werden, die bei 100° tief roth werden, bei etwas stärkerer Hitze schmelzen, dann zu einer Masse erstarren, die sich unter dem Mikroskope aus Würfeln bestehend zeigt. Weingeist löst diese Würfel auf dieselbe Weise nur zum Theil, wie die frühere rothe Masse. Auf die wässrige Lösung wirkt der Weingeist nicht zersetzend. Ammoniak gibt mit derselben einen hellbraunen Niederschlag. — 2. Man dampft ein Gemisch von Salmiaklösung und saurer [auch Salpetersäurehaltender?] Goldlösung unter öfterem Bewegen in einem Glase heifs ab, so dass sich das an die Wandungen abgesetzte gelbe Salz in der Flüssigkeit unter Aufbrausen löst. Diese wird bei weiterem Abdampfen blutroth, und liefert in der Kälte viele lebhaft rothe Würfel, denen sich später kleine Säulen des gelben Salzes beimengen. Die Würfel, in einer verschlossenen Röhre aufbewahrt, werden in einigen Wochen gelb, ohne Aenderung der Form. JOHNSTON.

Das durch Erhitzen von 1 Loth Salmiak mit 21 Goldblättchen von STONN (*Crell N. Entd.* 2, 40) erhaltene Sublimat zeigte sich an einigen Stellen purpurfarbig, mit derselben Farbe in Wasser löslich, und die Lösung gab sowohl bei längerem Stehen, als beim Versetzen mit kohlen-saurem Kali einen purpurnen Niederschlag.

#### Gold und Kalium.

A. *Gold-Kalium.* — Kalium wirkt in der Hitze rasch auf das Gold. Wasser nimmt aus der Verbindung Kali auf, und lässt das Gold unverändert. H. DAVY.

B. *Goldoxydul-Kali.* — Bei der Zersetzung des Einfachchlordes durch wässriges Kali bleibt ein Theil des erzeugten Goldoxyduls im Kali mit grüner Farbe gelöst, zerfällt aber bald in Gold, welches die Wandungen des Gefässes vergoldet, und in Goldoxydkali. BERZELIUS.

C. *Goldoxyd-Kali.* — Schmelzt man Salpeter längere Zeit in einer goldenen Röhre, so löst sich das gebildete Kali mit gelber Farbe in Wasser. Die Lösung färbt sich durch Salpetersäure oder Schwefelsäure dunkler, und lässt metallisches Gold fallen, vermuthlich wegen des vorhandenen salpetrigsauren Kali's. TENNANT (*Scher. J.* 1, 306).

PELLETIER erhielt durch Kochen des durch Bittererde gefällten und mit Wasser ausgekochten (mit Bittererde gemengten), oder auch des aus der salpetersauren Lösung durch Wasser gefällten Goldoxydhydrats mit wässrigem Kali eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche beim Abdampfen nicht deutlich krystallisirte und dabei etwas entwässertes Goldoxyd absetzte, und welche, mit Salzsäure übersättigt, eine gelbe Goldauflösung lieferte, und, mit Schwefel- oder



Salpeter-Säure übersättigt, einen gelben flockigen Niederschlag von Goldoxydhydrat gab, welches bald violett, und bei größerer Concentration der Flüssigkeit schwarz wurde. War aber das Goldoxydkali zuerst mit einem Chlormetall versetzt, so gaben Schwefel- oder Salpeter-Säure ein klares gelbes Gemisch. — Zufolge der neuern Beobachtungen von FIGUIN bleibt auszumitteln, ob diese von TENNANT und PRIESTLEY erhaltenen Flüssigkeiten nicht goldsaures Kali enthalten. — Goldoxyd-Kali (oder -Natron), theils durch Kochen der Chlorgoldlösung mit überschüssigem einfach- oder zweifach-kohlensauren Kali (oder Natron), oder durch Kochen des durch Blütheerde gefällten Goldoxyds mit Kalilauge erhalten, vergoldet Kupfer, Messing und Bronze, und wird hierzu als vorzüglich geeignet angewandt. s. ELKINGTON (Pogg. 55, 160), SCHUBARTH (J. pr. Chem. 11, 339).

Das Goldoxydkali scheint mit andern Kalisalzen zu Doppelsalzen vereinbar zu sein.

Da das aus der Goldauflösung durch Kali gefällte Oxyd etwas Kali so hartnäckig hält, dass nicht Wasser, sondern nur Salpetersäure dasselbe entziehen kann, so muss auch ein in Wasser unlösliches *Goldoxydkali mit vorwaltetendem Goldoxyd* existiren.

**D. Schwefel-Goldkalium.** — Gold wird von schmelzender Kalischwefelleber aufgelöst. — Wässriges Schwefelgoldkalium erhält man: 1. Durch Auflösen des Schwefelgoldes in erhitztem wässrigen Schwefelkalium, oder auch in ätzendem Kali (III, 662). — 2. Durch Kochen von fein zertheiltem Gold und Schwefel mit hydrothionsaurem oder reinem oder kohlensaurem Kali. Hydrothion-Kali, ohne Schwefelzusatz, löst das Gold nicht. — 3 Th. Schwefel mit 3 Th. Pottasche lösen beim Kochen mit Wasser 1 Th. Gold. STAHL. — Aus der rothgelben Lösung fallen Säuren Schwefelgold als braunes Pulver. OBERKAMPF.

**E. Dreifach-Iodgoldkalium.** — 1. Man fügt zu 4 At. in Wasser gelöstem Iodkalium unter Schütteln beinahe 1 At. Dreifachchlorgold, und stellt die dunkle Flüssigkeit zum Krystallisiren hin.  $4\text{KJ} + \text{AuCl}_3 = 3\text{KCl} + (\text{KJ}, \text{AuJ}_3)$ . — 2. Dreifachiodgold löst sich in warmem wässrigen Iodkalium reichlich zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit, welche dieselben Krystalle liefert. JOHNSTON. — Die, unter Abscheidung von Gold sich bildende, Lösung des Einfachiodgoldes in wässrigem Iodkalium entwickelt beim Abdampfen im Wasserbade und auch bei gelinderer Wärme Iod, und setzt Gold ab, liefert jedoch bisweilen auch Nadeln des Iodsalzes. FORBOS. — Lange, dünne, 4seitige Säulen, auf 2 der Seitenflächen gestreift, mit 2 Flächen zugespitzt. Stark glänzend, schwarz, selbst im Kerzenlichte undurchsichtig. Sie verlieren schon bei 66° etwas Iod, unter purpurner Färbung. An der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verlieren sie es nur sehr langsam. Beim Erhitzen in einer Röhre lassen sie ein Skelett von Gold, welches noch die Krystallgestalt besitzt. In Wasser lösen sie sich unter theilweiser

Zersetzung, in wässrigem Hydriod und sehr verdünntem Iodkalium vollständig. JOHNSTON.

	Krystallisirt.		JOHNSTON.
KJ	165,2	22,26	22,27
Au	199	26,81	26,71
3 J	378	50,93	51,02
KJ, AuJ <sub>3</sub>	742,2	100,00	100,00

F. *Dreifach-Bromgoldkalium.* — Durch Vermischen des wässrigen Dreifachbromgoldes mit Bromkalium. — Aus der Lösung des entwässerten Salzes in absolutem Weingeist schießen beim warmen Abdampfen wasserfreie, stark rhombische und unregelmäßig 6seitige Säulen an, von der Farbe des gewässerten Salzes. — Aus der wässrigen Lösung erhält man wasserhaltende Krystalle, ebenfalls gerad rhombische Säulen. *Fig. 61*;  $u' : u = 102^\circ 30'$ . Sie sind bei auffallendem Lichte halbmattglänzend und von der Farbe des Eisenglanzes, bei durchfallendem schön purpurroth. Sie verwitern in trockner Luft und erhalten das Ansehen des Blutsteins; schon bei  $60^\circ$  verlieren sie alles Wasser. Sie lösen sich wenig, mit stark rothgelbbrauner Farbe in Wasser, leichter in Weingeist. BONSDORFF (*Pogg.* 19, 346; 33, 64).

	Trocken.			Gewässert.		Bonsdorff.
KBr	117,6	21,31	KBr	117,6	19,71	20,16
Au	199	36,06	Au	199	33,34	33,12
3 Br	235,2	42,63	3 Br	235,2	39,41	39,84
			5 HO	45	7,54	6,88
KBr, AuBr <sub>3</sub>	551,8	100,00	+ 5Aq	596,8	100,00	100,00

G. *Einfach-Chlorgoldkalium.* — KCl, AuCl. — Durch Schmelzen des Dreifach-Chlorgoldkaliums. — Im geschmolzenen Zustande schwarzbraun, an den Kanten mit dunkelbrauner Farbe durchscheinend; nach dem Erkalten gelb. Hält in verschlossenen Gefäßen anhaltendes Rothglühen ohne Zersetzung aus. Zerfällt beim Auflösen in Wasser (oder Salzsäure) in metallisches Gold und ein sich lösendes Gemisch von Chlorkalium und Dreifachchlorgoldkalium. BERZELIUS.

H. *Dreifach-Chlorgoldkalium.* — Durch Abdampfen und Erkalten der mit Chlorkalium gemischten Chlorgoldlösung erhält man gelbe gewässerte Krystalle, JAVAL, welche bei  $100^\circ$  ihr Wasser verlieren, und zu einem citronengelben Pulver zerfallen. BERZELIUS. — Das Salz schmilzt bei stärkerem Erhitzen zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit, und verwandelt sich unter Verlust von Chlor in die Verbindung G, BERZELIUS, und bei längerem Glühen bei der Schmelzhitze des Glases in ein Gemeng von Gold und Chlorkalium, doch bleibt ein Theil [in Gestalt von G] unzersetzt, JAVAL. Wasserstoffgas, über das glühende Salz geleitet, bewirkt vollständige Zersetzung in salzsaures Gas und ein Gemenge von Gold und Chlorkalium. BERZELIUS u. JOHNSTON.

Die gewässerten Krystalle sind gelbe 4seitige Säulen. JAVAL. Es sind pomeranzgelbe rhombische Säulen mit ge-

streiften Flächen, oder Nadeln, oder große sechseckige Tafeln. **BERZELIUS u. JOHNSTON.** Nach **BERZELIUS** sind die Säulen gerade, nach **JOHNSTON** sind sie schief abgestumpft. Aus der sehr sauren Lösung erhält man dicke Säulen, aus der neutralen Nadeln, aus der mit Chlorkalium übersättigten bei freiwilligem Verdunsten Tafeln. **BERZELIUS u. JOHNSTON.** — Die Krystalle verwittern schwach an der Luft, **JAVAL, JOHNSTON**, sie verwittern sehr schnell in trockner Luft zu einem schwefelgelben Pulver, **BERZELIUS**; bei 100° verlieren sie alles Wasser, ohne eine Spur von Chlor. **BERZELIUS** (*N. Edinb. J. of Sc.* 3, 288; auch *Pogg.* 18, 599). Sie verlieren bei 100° nur 8 Proc., und erst beim Schmelzen bis zu dem Punkte, dass sich eben Chlor entwickeln will, höchstens 9,45 Proc. **JOHNSTON** (*N. Edinb. J. of Sc.* 3, 290). Die Krystalle lösen sich leicht, mit lebhaft gelber Farbe, in Wasser. **JAVAL** (*Ann. Chim. Phys.* 17, 337; auch *N. Tr.* 8, 2, 285). Auch leicht in Weingeist löslich. **BERZELIUS.**

Trocken.			Krystallisirt.		BERZELIUS.	JOHNSTON.	JAVAL.	
KCl	74,6	19,64	KCl	74,6	17,57	17,53	18,38	24,26
Au	199	52,40	Au	199	46,84	46,90	46,78	86,64
3 Cl	106,8	27,96	3 Cl	106,2	25,00	25,05	25,44	
			5 HO	45	10,59	10,62	9,45	7,10
KCl, AuCl <sup>3</sup>	379,8	100,00	+5Aq	424,8	100,00	100,00	100,00	100,00

Durch Auflösen des Salzes H in Salpetersalzsäure erhält man zwar eine rothe Lösung, aber diese gibt beim Abdampfen keine rothe Masse, sondern gelbe Krystalle, die auch beim Erhitzen nicht roth werden. **JOHNSTON.**

**I. Goldoxydkali-Chlorkalium?** — Bei der Fällung der Chlorgoldlösung durch überschüssiges Kali (oder kohlensaures Kali) bleibt eine blassgrünliche Flüssigkeit. Diese liefert beim Abdampfen Krystalle von Chlorkalium, mit gelben Krystallen gemengt, **VAUQUELIN**; sie wird durch jede Säure, selbst durch sehr schwache, sofern sie Kali entzieht und Chlorgold erzeugt, gelb gefärbt. Ueberschüssiges Kali bringt in der Flüssigkeit keinen weiteren Niederschlag zuwege. **OBERKAMPF, PELLETIER.** — Das Gemisch von Chlorgoldlösung und kohlensaurem Alkali wird durch Zucker schon bei schwacher Erwärmung reducirt. **DÖNNIKER** (*Ann. Pharm.* 2, 5). — **PELLETIER** nimmt an, die durch überschüssiges Kali gefällte Goldlösung halte unabhängig, für sich bestehend: Chlorkalium, Chlorgold und Goldoxydkali. — In Folge der Versuche **FIGUERE**'s hält sie vielleicht neben dem Chlorkalium und Goldoxydkali auch goldsaures Kali.

Nach **PELLETIER** löst sich Goldoxyd in kochendem wässrigen salzsauren Kali in geringer Menge auf; die Flüssigkeit ist gelblich und reagirt etwas alkalisch, hält also vielleicht Dreifachchlorgold, Goldoxyd-Kali und Chlorkalium (ob chemisch verbunden?).

#### Gold und Natrium.

**A. Unterschwefligsaures Goldoxyd-Natron.** — Man tröpfelt Chlorgoldlösung, frei von überschüssiger Säure, in wässriges unterschwefligsaures Natron, so dass dieses etwas überschüssig bleibt. Bei Ueberschuss der Goldlösung wird Schwefelgold gefällt. Das sich anfangs röthende Gemisch wird bald farblos. Es hält keine Schwefelsäure und scheint neben unterschwefligsaurem Goldoxyd-Natron auch tiefschwefelsaures zu enthalten. **FORDOS u. GÉLIS** (*N. J. Pharm.* 4, 338).

**B. Dreifach-Iodgoldnatrium.** — Die Lösung des Dreifachiodgoldes in wässrigem Iodnatrium, durch Digestion erhalten, liefert sehr zerfließliche, stark glänzende, schwarze 4seitige Säulen. JOHNSTON.

**C. Dreifach-Bromgoldnatrium.** — Von Ansehen und Farbe des Kaliumsalzes; scheint nicht zu verwittern; löst sich langsam, mit tief rothgelbbrauner Farbe, in Wasser. BONDORFF.

**D. Dreifach-Chlorgoldnatrium.** — Man dampft die Lösung von 4 Th. Gold in Salpetersalzsäure zur Trockne ab, löst den Rückstand in 8 Th. Wasser, fügt dazu 1 Th. Kochsalz, dampft auf 4 Flüssigkeit ab, und lässt zum Krystallisiren erkalten. Bei mehr Kochsalz schießt dieses zuerst für sich an; bei weniger bleibt freies Chlorgold in der Mutterlauge. FIGUIER (*J. Pharm.* 6, 64; 8, 157; auch *Repert.* 14, 169; *Schw.* 35, 342; *N. Tr.* 6, 2, 301 u. 8, 218). — Pomeranzengelbe, lange 4seitige Säulen, FIGUIER, große rhombische Säulen und Tafeln, BERZELIUS u. JOHNSTON. Morgenrothe 4seitige Säulen mit 4 Flächen zugespitzt und wieder abgestumpft; oder 6seitige Säulen. BLEY (*N. Br. Arch.* 22, 70). — Die Krystalle sind luftbeständig. FIGUIER. Sie verlieren ihr Wasser nur schwierig; bei 2stündigem behutsamen Schmelzen bloß 1,12 Proc. Wasser, und erst bei starkem und anhaltendem Erhitzen alles, jedoch neben Chlor. BERZELIUS u. JOHNSTON. Das Salz entwickelt in der Rothglühhitze allmählig Chlor, doch wird nur bei längerem Erhitzen das Chlorgold völlig zersetzt. FIGUIER.

Trocken.			Krystallisirt.			BERZELIUS u. THOMSON. FIGUIER.		
NaCl	58,6	16,11	NaCl	58,6	14,66	14,47	14,85	14,1
Au	199	54,70	Au	199	49,78	49,50	49,51	69,3
3 Cl	106,9	29,19	3 Cl	106,9	26,56	26,50	17,82	69,3
			4 HO	36	9,00	9,58	17,82	16,6
NaCl, AuCl <sub>3</sub>	368,8	100,00	+4Aq	399,8	100,00	100,00	100,00	100,0

Behandelt man das Salz mit Salpetersalzsäure, nach dem beim Chlor-Goldammonium (III, 676) unter (1) angegebenen Verfahren, so erhält man ein ganz entsprechendes rothes Salz, nur dass die beim Abdampfen bleibende Salzmasse nicht purpurn, sondern blutroth ist. JOHNSTON.

**E. Goldoxydnatron-Chlornatrium.** — Zeigt dieselben Verhältnisse, wie Goldoxydkali-Chlorkalium. — Auch in kochender Kochsalzlösung löst sich das Goldoxyd auf dieselbe Weise, wie in kochender Chlorkaliumlösung. PELLETIER.

#### Gold und Lithium.

**Dreifach-Chlorgoldlithium.** — Die Chlorgoldlösung, mit Chlorlithium abgedampft, liefert pomeranzengelbe 4seitige Nadeln. Hält das Chlorlithium Chlorkalium, so schießt zuerst das Chlorgoldkalium an. Die sehr zerfließlichen Krystalle werden bei 100° durch Verlust ihres Wassers undurchsichtig, und werden schon über der Weingeistlampe völlig in Chlorgas

und in ein Gemenge von Gold und Chlorlithium zersetzt.  
JOHNSTON.

#### Gold und Baryum.

**A. Goldoxyd-Baryt.** — Beim Vermischen der normalen Chlorgoldlösung mit Barytwasser fällt eine Verbindung von viel Goldoxyd mit Baryt und wenig Salzsäure nieder, welcher sich nicht durch Wasser, sondern nur durch concentrirte Salpetersäure, die man nachher zur Abscheidung des Goldoxyds verdünnt, Baryt und Salzsäure entziehen lässt. PELLETIER.

**B. Dreifach-Iodgoldbaryum.** — In wässrigem Iodbaryum löst sich Dreifachiodgold mit rothbrauner Farbe. JOHNSTON.

**C. Dreifach-Bromgoldbaryum.** — Luftbeständige rothbraune Säulen. BONSDORFF.

**D. Dreifach-Chlorgoldbaryum.** — Gelbe, zu Tafeln verkürzte, rhombische Säulen. Fig. 61.  $u':u = 105^\circ$ . In trockner Luft beständig, in feuchter zerfließend. BONSDORFF.

**E. Goldoxydbaryt-Chlorbaryum?** — Bei der Fällung der Chlorgoldlösung durch überschüssigen Baryt bleibt eine farblose Flüssigkeit, welche beim Abdampfen an der Luft ein violettes Gemenge von Goldoxyd und kohlensaurem Baryt fallen lässt, und welche durch überschüssigen Baryt nicht zersetzbar ist. PELLETIER. — Goldauflösung, zuvor mit einer hinreichenden Menge salzsauren Baryts versetzt, gibt mit Barytwasser keinen Niederschlag. OBERKAMPF. — Goldoxyd löst sich in kochendem wässrigen Chlorbaryum, wie in kochendem Chlorkalium. PELLETIER.

Fällt man aus der mit salzsaurem Baryt gemischten Goldlösung durch Schwefelsäure schwefelsauren Baryt, so reißt dieser alles Goldoxyd mit sich nieder. BENZELIUS (Ann. Chim. Phys. 14, 376).

#### Gold und Strontium.

**A. Dreifach-Iodgoldstrontium.** — Wässriges Iodstrontium löst Dreifachiodgold zu einer rothbraunen Flüssigkeit. JOHNSTON.

**B. Dreifach-Chlorgoldstrontium.** — Gelbe, luftbeständige rhombische Säulen. v. BONSDORFF.

**C. Goldoxydstrontian-Chlorstrontium.** — Die mit einer hinreichenden Menge von Chlorstrontium versetzte Chlorgoldlösung ist nicht mehr durch Strontianwasser fällbar. OBERKAMPF.

#### Gold und Calcium.

**A. Dreifach-Chlorgoldcalcium.** — Strahlig vereinigte, lange rhombische Säulen, in trockner Luft beständig, in gewöhnlicher zerfließlich. BONSDORFF.

Trocken.				Krystallisirt.			
CaCl	55,4	15,86		CaCl	55,4	15,86	BONSDORFF. 19,70
AuCl <sup>3</sup>	305,2	84,64		AuCl <sup>3</sup>	305,2	73,61	71,53
				6 HO	54	13,03	14,77
CaCl, AuCl <sup>3</sup>				+ 6 Aq			
	360,6	100,00			414,6	100,00	100,00

**B. Goldoxydkalk-Chlorcalcium.** — Wie bei Strontium.

Gold und Magnium.

**A. Goldoxyd-Bittererde.** — Aus der normalen Chlorgoldlösung fällt Bittererde beim Erhitzen Goldoxyd-Bittererde. Bei nicht überschüssiger Bittererde hält der Niederschlag Goldoxydhydrat, Bittererde und Chlorgold. Bei überschüssiger Erde ist diese noch beigemischt. Kochendes Wasser zieht aus dem Niederschlage Chlormagnium mit Spuren von Goldoxyd und Bittererde; Salpetersäure entzieht die Bittererde, und lässt Goldoxydhydrat, wenn sie verdünnt, trocknes Goldoxyd, wenn sie concentrirt ist. PELLETIER.

**B. Dreifach-Bromgoldmagnium.** — Dunkelbraune rhombische Säulen, ein wenig mit röthlicher Farbe durchscheinend; in trockner Luft beständig, in feuchter zerfließend. BONSdorFF.

**C. Dreifach-Chlorgoldmagnium.** — Citronengelbe, kurze rhombische Säulen. Fig. 61.  $u':u = 109^\circ$ . Verliert bei gelindem Erhitzen sein Krystallwasser und schmilzt zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche Chlor aushaucht und endlich austrocknet. Hält sich in erwärmter trockner Winterluft, zerfließt in der Sommerluft. BONSdorFF.

Trocken.				Krystallisirt.			
MgCl	47,4	13,44		MgCl	47,4	10,29	BONSdorFF.
AuCl <sup>3</sup>	305,2	86,56		AuCl <sup>3</sup>	305,2	86,26	11,0
				12HO	108	23,45	24,5
MgCl, AuCl <sup>3</sup> 852,6 100,00				+12Aq 460,6 100,00 100,0			

**D. Goldoxydbittererde-Chlormagnium?** — Nach dem Fällen der Chlorgoldlösung durch überschüssige Bittererde in der Hitze bleibt eine farblose, etwas Goldoxyd haltende, sich mit Salzsäure gelb färbende Flüssigkeit. PELLETIER.

Gold und Silicium.

**Durch Gold gefärbter Glasfluss.** — Rubinglas. — Feinvertheiltes metallisches Gold, Chlorgold, Knallgold, der Niederschlag aus der Chlorgoldlösung durch Kali oder Kieselfeuchtigkeit, Goldpurpur u. s. w., mit einem Bleioxyd-haltenden Glase bei anhaltender gelinder Hitze geschmolzen, ertheilt ihm, je nach den Umständen, eine gelbe oder purpurrothe Farbe.

Bei dem Dunkel, in welches die Theorie des Rubinglases bis jetzt eingehüllt ist, in welchem Einige die noch nicht bestimmt erwiesene Oxydationsstufe des rothen Goldoxyds, Andere, minder wahrscheinlich, höchst fein vertheiltes metallisches Gold annehmen, möge es genügen, die wichtigeren Beobachtungen über seine Bereitung und seine Eigenschaften zusammenzustellen:

Man bereitet einen Glasfluss, die Schmelze, aus 5 Th. Quarzpulver, 8 Mennige, 1 kohlen saurem Kali und 1 Salpeter, schöpft ihn aus dem Glashafen in Wasser und pocht ihn. 1 Pfund dieser Schmelze wird gemengt mit 3 Loth krystallisirtem Borax, 45 Gran Zinnoxid (dieses ist wesentlich nöthig), 45 Gran Antimonoxyd (dieses ist überflüssig) und der mit Wasser verdünnten Lösung von  $\frac{1}{10}$  Ducaten in Salpetersalzsäure. Man schmelzt dieses Gemenge 12 Stunden lang (oder kürzer) bei sehr gelinder Hitze, lässt den Glashafen im Temperiröfen abkühlen, zerschlägt ihn nach dem Erkalten, und erhält so das rohe Rubinglas, welches die Farbe des Topases besitzt. Dasselbe läuft bei gelindem Erhitzen, wobei Rauch nicht

nüthig, sondern sogar schädlich ist, allmählig durch und durch roth an; diese Röthung erfolgt schon während des Formens des Glases im Arbeitsloche. Schmelzt man durch Anwärmen geröthetes Rubinglas um, so verliert es alle Purpurfarbe und erhält Leberflecken, welche nichts sind als fein vertheiltes reducirtes Gold. Fehlt es dem Glase an Zinnoxyd, welches auf  $\frac{1}{10}$  Ducaten wenigstens 80 Gran betragen muss, so färbt es sich schwächer roth, und zeigt dabei Leberflecken. Fuss (*J. pr. Chem.* 7, 417).

Goldpurpur, mit Borax, weissem Glas oder Bleiglas gemengt und geschmolzen, bleibt darin unverändert, bis sich beim Schmelzpunkte des Goldes Kügelchen von Gold aus ihm absoheiden und auf dem Boden des Tiegels sammeln. Bei stärkerm Feuer färbt sich das Glas gelb; bei noch stärkerm allmählig braungelb, grün und blaugrün, und bei noch heftigerem stürmischen Feuer in einem stark ziehenden Windofen orange, morgenroth und purpurn. Die langsam abgekühlte Masse ist farblos, oder goldlich, aber, bis zum Erweichen erhitzt, wird sie purpurn oder violett. — Auf den Glashütten schmelzt man den Goldpurpur mit einem Flusse zu einem trüben, gelben Glase, fügt dieses zur zu färbenden Glasmasse, schöpft das Geschmolzene in Wasser aus, und erhält so ein topasgelbes Glas, welches mit lauter Goldkörnchen durchzogen ist. Dieses Schmelzen und Ausschöpfen in Wasser wird 4 bis 6 Mal wiederholt, bis das Glas purpurroth ist und keine Goldkügelchen mehr zeigt. Das sich im Anfange des Schmelzens ausscheidende Gold wird also allmählig vom Glase aufgenommen, und erhält ihm bei kleinerer Menge eine gelbe, bei größerer eine rothe Farbe. — Zinnoxyd ist ganz überflüssig; auch metallisches Gold, Chlorgold oder Knallgold liefern mit [zinnoxydem?] Glase dieselben Färbungen, und zwar eben sowohl bei Luftzutritt oder Zusatz von oxydirenden Mitteln, als ohne diese. Es hängt alles bloß von dem Grade und der Dauer des Feuers ab. — Der violette Goldpurpur, welcher reicher an Zinnoxyd ist, als der rothe, gibt nicht gerade ein violettes Glas. Ein Theil seines Zinnoxyds wird zu Metall reducirt, welches sich zu Boden setzt, ein anderer Theil bildet ein Email, welches sich theils als Schaum erhebt, theils an den Wandungen des Tiegels absetzt. Je stärker die Hitze, desto weniger reducirtes Zinn und desto mehr Email erhält man. — Das mit Gold gesättigte Glas ist undurchsichtig und gelb, und kann für sich keine andre Färbung annehmen. Man muss es bei anhaltendem starken Feuer mit mehr Krystallglas zusammenschmelzen; das so erhaltene Gemisch ist gelb, um so blässer, selbst farblos, je mehr man Krystallglas anwandte. Bei der Erweichungshitze färbt sich das gelbe Glas karminroth, das farblose weinroth. Erhitzt man das durch die Erweichungshitze geröthete Glas bis zum Schmelzen, so wird es entfärbt. Hierauf wieder bis zum Erweichen erhitzt, wird es violett, und wenn man so fortfährt, das Glas durch mäßige Hitze zu erweichen, dann wieder einzuschmelzen, so färbt es sich bei der Erweichungshitze blau. Aber endlich entfärbt es sich beim Schmelzen, und nimmt beim Erweichen keine Farbe mehr an, außer, wenn es wieder sehr lange und heftig geglüht wird, um das Gold wieder darin gleichförmig zu vertheilen. GOLZIN-BRESSYRE (*Ann. Chim. Phys.* 54, 49).

Irgend ein Goldniederschlag, auf der Glashütte mit welchem Krystallglase zusammengeschmolzen, liefert ein wasserhelles Glas; Stücke hiervon, in einer Retorte, also bei Abhaltung alles Reducirenden geglüht, färben sich purpurroth. PROUST (*N. Gehl.* 1, 504).

### Gold und Scheel.

A. *Gold-Scheel.* — Gelb, sehr strengflüssig. DE LUYART.

B. *Dreifachschwefelscheel-Dreifachchlorgold.* —  $\text{AuS}^3$ ,  $3\text{WS}^3$ . — Das Dreifachschwefelscheelkalium gibt mit Chlorgoldlösung ein durchsichtiges dunkelbraunes Gemisch, wel-

ches an der Luft nach einigen Tagen einen durchscheinenden, sich beim Sammeln schwärzenden Niederschlag gibt. **BERZELIUS.**

## Gold und Molybdän.

**A. Gold-Molybdän.** — 2 Th. Gold mit 1 Molybdän bilden ein schwarzes, sprödes Korn. **HJELM.**

**B. Molybdänsaures Goldoxyd.** — Molybdänsaures Kali gibt mit Chlorgoldlösung einen opfermentgelben Niederschlag, welcher in Salzsäure, in Salpetersäure und ein wenig in Wasser löslich ist. **RICHTER.**

**C. Dreifachschwefelmolybdän-Dreifachschwefelgold.** —  $\text{AuS}^3, 3\text{MoS}^3$ . — Das Gemisch aus normaler Chlorgoldlösung und Dreifachschwefelmolybdänkalium setzt erst nach 1 Stunde ein dunkelbraunes, nach dem Trocknen schwarzes Pulver ab. **BERZELIUS** (*Pogg.* 7, 277).

**D. Vierfachschwefelmolybdän-Dreifachschwefelgold.** —  $\text{AuS}^3, 3\text{MoS}^4$ . — Der mit normaler Chlorgoldlösung und Vierfachschwefelmolybdänkalium erhaltene Niederschlag ist dunkelbraun. Beim Trocknen wird er unter einiger Zersetzung gelb, etwas metallglänzend; hierauf in einer Retorte geglüht, wird er unter Entwicklung von Schwefel dunkler; hierauf an der Luft erhitzt, verbrennt er zu schwefliger Säure und zu einem goldgelben Gemenge von Gold und Molybdänsäure, die sich bei starker Hitze sublimirt, und das Gold zurücklässt. **BERZELIUS.**

Chromsaures Kali fällt nicht die Chlorgoldlösung. **THOMSON.**

## Gold und Mangan.

**A. Gold-Mangan.** — Durch Glühen des Goldes mit Braunstein in einem Kohlentiegel erhält man eine blassgelbgraue, sehr harte Mischung, strengflüssiger als Gold, welche sich etwas platt hämmern lässt, bevor sie springt, groben schwammigen Bruch zeigt,  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{3}$  Mangan enthält, und deren Mangan sich an der Luft nur beim Schmelzen oxydirt. **HATCHETT.**

**B. Dreifach-Bromgoldmangan.** — Dunkelbraune rhombische Säulen, wenig, mit röthlicher Farbe durchscheinend, an feuchter Luft rasch zerfließend. **BONSDORFF.**

**C. Dreifach-Chlorgoldmangan.** — Gelbe rhombische Säulen, wohl isomorph mit dem Magniumsalze, in trockner Winterluft beständig, in der Sommerluft zerfließend. **BONSDORFF.**

Uebermangansaures Kali fällt nicht das Chlorgold. **FROMHERZ.**



## Gold und Arsen.

**A. Arsen-Gold.** — Glühendes Gold, den Dämpfen des Arsens ausgesetzt, schmilzt zu einem grauen, spröden Gemisch zusammen, welches von grobem Korn und leichtflüssig ist, und das Arsen nicht völlig bei 2stündigem Schmelzen im offenen Tiegel verliert. HATCHETT.

Arsensaures Natrium gibt mit Chlorgoldlösung erst in der Hitze einen gelbweißen Niederschlag. THOMSON.

**B. Dreifachschwefelarsen - Dreifachschwefelgold.** —  $2\text{AuS}^3, 3\text{AsS}^3$ . — Der anfangs gelbe, sich dann schwärzende Niederschlag gibt, nach dem Trocknen zerrieben, ein dunkelgelbbraunes Pulver, schmilzt leicht in der Retorte, verliert bei dunkelm Glühen etwas Operment, bleibt jedoch geschmolzen, und gesteht beim Erkalten zu einer durchsichtigen, dunkelgelbrothen Masse von dunkelbraunem Pulver (welches bei längerem Reiben Glanz und Farbe des Goldes annimmt, ohne dass das Wasser etwas löst), welche in der Weißglühhitze in verdampfendes Schwefelarsen und zurückbleibendes Gold zerfällt. BERZELIUS.

**C. Fünffachschwefelarsen - Dreifachschwefelgold.** —  
**a. Einfachsaures.** —  $\text{AuS}^3, \text{AsS}^5$ . — Durch Fällung der Goldlösung mit drittelsaurem Fünffachschwefelarsennatrium. Dunkelbrauner Niederschlag, in reinem Wasser löslich. Die Lösung entfärbt sich durch Eisenvitriol unter Fällung eines gelbbraunen Stoffes. — **b. Anderthalbsaures.** —  $2\text{AuS}^3, 3\text{AsS}^5$ . — Durch Fällung mit  $2\text{NaS}, \text{AsS}^5$ . — In Wasser mit rothbrauner Farbe löslich. BERZELIUS.

## Gold und Antimon.

**Gold-Antimon.** — Das Gold lässt sich leicht mit dem Antimon zusammenschmelzen; auch vereinigt es sich in der Glühhitze leicht mit den Dämpfen des Antimons. — Ein Gemisch aus 9 Th. Gold auf 1 Antimon ist weiß, sehr spröde, und zeigt einen porcellanähnlichen Bruch.  $\frac{1}{100}$  Antimon raubt dem Golde schon seine Dehnbarkeit. HATCHETT. Das Antimon der Verbindung wird oxydirt und verflüchtigt bei längerem Schmelzen derselben an der Luft.

## Gold und Tellur.

**A. Tellur-Gold.** — 1. Fällt beim Vermischen der Chlorgoldlösung mit Hydrotellur oder Tellurkalium nieder. — 2. Bleibt beim Erhitzen von B. BERZELIUS.

Einfachtellursaures Kali fällt nicht das Dreifach-Chlorgoldkalium. BERZELIUS.

**B. Zweifachschwefeltellur - Dreifachschwefelgold.** —  $\text{AuS}^3, \text{TeS}^3$ . — Das Gemisch aus Chlorgoldlösung und Zweifachschwefeltellurkalium erscheint tief gelbbraun, undurchsichtig, und setzt nach einigen Tagen den größten Theil

der Verbindung in voluminösen schwarzen Flocken ab. Dieselbe entwickelt bei der Destillation dunkel gefärbten Schwefel, und lässt graues, sprödes, leicht schmelzbares *Tellurgold*. **BERZELIUS.**

## Gold und Wismuth.

**Gold-Wismuth.** — 11 Th. Gold bilden mit 1 Wismuth eine grünlichgelbe, sehr spröde Verbindung von feinkörnigem Bruche und 18,039 spec. Gew., also Verdichtung.  $\frac{1}{1920}$  Wismuth reicht hin, das Gold spröde zu machen. **HATCHETT.**

## Gold und Zink.

**A. Gold-Zink.** — a. 60 Th. Gold auf 1 Zink: Spröde. — b. 11 Th. Gold auf 1 Zink: Blassgrüngelb, spröde, von 16,937 spec. Gewicht, also Verdichtung. **HATCHETT.** — c. 1 Th. Gold auf 1 Zink: Sehr weiß und hart, politurfähig, sich an der Luft nicht leicht oxydirend. **HELLOT.** — d. 1 Th. Gold auf 3 Zink: Weißer als Zink, spröde, feinkörnig. **GEHLEN.** — e. 1 Th. Gold auf 7 Zink: Soll nach **HELLOT** in starker Hitze vollständig verdampfen.

**B. Dreifach-Bromgoldzink.** — Dunkelbraunrothe Säulen, auch in trockenerer Luft schnell zerfließend. **BONSDORFF.**

**C. Dreifach-Chlorgoldzink.** — Die luftbeständigen Krystalle sind mit denen des Chlorgoldmagniums isomorph und von gleicher Farbe. **BONSDORFF.**

## Gold und Kadmium.

**Dreifach-Chlorgoldkadmium.** — Dunkelgelbe luftbeständige Nadeln. **BONSDORFF.**

## Gold und Zinn.

**A. Gold-Zinn.** — Durch geringe Mengen von Zinn wird das Gold weniger ductil, jedoch nicht spröde. 11 Th. Gold auf 1 Zinn geben ein sehr blassgelbes, nur wenig streckbares Gemisch, von feinkörnigem Bruche und 17,307 spec. Gewicht, also Verdichtung. Die Trennung beider Metalle ist äußerst schwierig, gelingt am besten durch Schmelzen mit Schwefelantimon. **HATCHETT.** — Beim Vermischen von concentrirten Lösungen des Chlorgolds und überschüssigen salzsauren Zinnoxiduls fällt Goldzinn als ein schwarzbraunes Pulver nieder, welches unter dem Polirstahl metallglänzend und blassgelb wird, und durch Schmelzen ein weißes, sprödes Korn liefert. **BERZELIUS.**

**B. Zinnsaures Goldoxydul?** — **CASSIUS's Goldpurpur, Purpura mineralis Cassii.**

**Bildung.** 1. Beim Zusammenbringen der Chlorgoldlösung mit einer Lösung eines Zinnesquioxidsalzes. — Reines salz-

saures Zinnoxidul bewirkt mit der Chlorgoldlösung bei größerer Concentration statt eines purpurnen einen braunen Niederschlag von Goldzinn; nur bei sehr großer Verdünnung erhält man Purpur. **BERZELIUS.** — Auch eine sehr verdünnte Lösung des salzsauren Zinnoxiduls gibt mit Goldlösung keinen Purpur, sondern ein schwarzbraunes undurchsichtiges Gemisch, welches wohl die Legirung von Zinn und Gold hält; dasselbe rühret sich aber in einem offenen Gefäße von oben nach unten und setzt sehr langsam einen sehr schönen Purpur ab, der jedoch nicht immer in Ammoniak löslich ist. **FUCHS.** — Das braune Pulver entsteht nur bei überschüssiger Zinnlösung; bei vorwaltender Goldlösung fällt reines Gold nieder. **OSERKAMPF.** — Wenn beide Flüssigkeiten möglichst neutral sind, oder wenn das salzsaure Zinnoxidul vorwaltet, so fällt metallisches Gold mit brauner, blauer oder grüner Farbe nieder, welches beim Erwärmen mit überschüssiger Goldlösung schwierig in Purpur verwandelt werden kann; aber bei Gegenwart von Salpetersäure kann durch ihre oxydirende Wirkung Purpur entstehen. **BUISSON.** — Die Farbe des Purpurs ist bei weniger Zinnlösung lebhaft roth, bei mehr violett. **OSERKAMPF.** Sie ist violett bei vorwaltendem salzsauren Zinnoxid. **BUISSON.** — Wenn die Zinnlösung mehr Oxydul als Oxyd enthält, oder nicht hinreichend verdünnt ist, so entsteht ein dunkler, fast schwarzer Niederschlag, welcher in feuchtem Zustande ebenfalls in Ammoniak löslich ist, aber mit ganz brauner Farbe; nach dem Trocknen ist er schwarz, gibt beim Glühen Wasser, und lässt ein ziegelrothes Gemenge von Gold und Zinnoxid. **BERZELIUS.** — Hält das salzsaure Zinnesquioxidul einen sehr großen Ueberschuss von Säure, so fällt statt des Purpurs metallisches Gold nieder. — Auch schwefelsaures Zinnoxidul gibt mit Goldlösung den Purpur, **PROUST;** aber erst nach längerer Zeit. **SARZEAU.** — Salpetersaures Zinnoxidul liefert unter allen Umständen, auch bei concentrirten Lösungen, einen schönen Purpur. **FISCHER (Schw. 56, 368).** — Auch metallisches Zinn, z. B. Stanniol fällt aus der sauren Chlorgoldlösung Purpur. — Salzsaures Zinnoxid gibt mit Goldlösung keinen Niederschlag, **PROUST** Hierzu gefügtes Kali gibt einen braunen Niederschlag, der seine Farbe beim Trocknen behält; beim Erhitzen unter der Flüssigkeit wird er zu einem ziegelrothen, nach dem Trocknen einen muschligen Bruch zeigenden, Gemenge von Gold, Zinn und Zinnoxid. **BERZELIUS.** — Einfachchlorgold, mit salzsaurem Zinnoxid übergossen, liefert keinen Purpur. **SCHWIGGER-SEIDEL (Schw. 65, 265).** — 2. Beim Uebergießen des Zinnesquioxidulhydrats mit Chlorgoldlösung. — Bei zu langer Einwirkung zersetzt sich der Purpur wieder, besonders wenn die Goldlösung nicht verdünnt ist, indem sich ein Theil des Goldes zu Metall reducirt, und der andere als Oxyd, neben Zinnoxid in der Salzsäure löst. **FUCHS (Kastn. Arch. 28, 368).** — 3. Beim Kochen des Goldoxyduls mit wässrigem zinnsauren Kali. **FIGUIER.** — 4. Beim Einwirken oxydirender Einflüsse auf Metallgemische, welche Gold und Zinn halten. — Beim Auflösen einer Legirung von 500 Th. Silber, 1 Gold und 25 Zinn in Salpetersäure entstehen 82,5 Th. eines wegen überschüssigen Zinnoxids blasserrothen Purpurs. Auch beim Auflösen von goldhaltigem Silber in gelad erwärmter Salpetersäure tritt Purpurbildung ein, wenn metallisches Zinn während der Auflösung zugefügt wird; Zinnoxid ist ohne Wirkung. Legirungen des Goldes mit Zinn oder mit Zinn und Zink zugleich, liefern beim Auflösen in Salpetersäure Purpur, der mit der Zinnzinklegirung besonders schön ausfällt, während beim Auflösen in Salzsäure metallisches Gold für sich bleibt. **MERCADIEU (Ann. Chim. Phys. 34, 147; auch N. Tr. 15, 3, 80).** — Die Legirung von 1500 Th. Silber, 200 Gold und 350,5 Th. Zinn (unter Borax zusammengeschmolzen, um alle Oxydation des Zinns zu hindern), liefert beim Auflösen in Salpetersäure 701 Th. bei 100° getrockneten Goldpurpur, welcher beim Glühen 58 Th. Wasser mit einer Spur Untersalpetersäure entwickelt. Hieraus ergibt sich die unten berechnete Zusammensetzung. Der auf solche Weisen aus Legirungen durch Salpeter-

säure erhaltene Purpur erscheint homogen, ist aber dichter, als das gewöhnliche, um so dichter, je weniger Silber die Legirung enthält, und löst sich nicht in Ammoniak. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 34, 396). — 100 Th. Feile einer Legirung von 1 Th. Gold und 99 Kupfer, mit 3,5 Th. Zinn innig gemengt, liefert mit Salpetersäure keinen Purpur, mit kochendem Vitriolöl einen sehr schmutzigen. Ein inniges Gemenge von Zinn, Gold und viel Silber, oder von 2 Th. Gold, 7 Zinn und 900 Zucker oder phosphorsaurem Kalk liefert bei der Behandlung mit Salpetersäure keinen Purpur. Dessgleichen nicht goldhaltiges Kupfer beim Erhitzen mit der Lösung des Zinns in kochendem Vitriolöl, wobei sich das Kupfer löst, und das Gold metallisch ausscheidet. SARZEAU. — Einige sehr zerfressene Münzen aus der römischen Kaiserzeit, in Frankreich aus der Erde gegraben, treten an wässriges Ammoniak beim Zusammenreiben Kupferoxyd ab; das Ungelöste besteht aus zwei verschiedenen schweren Pulvern, durch Schlämmeu zu trennen; das leichtere schmutzige Pulver ist ein Gemenge von Silberfiltern und (Gold und Zinn haltendem) Goldpurpur, welcher nach dem Ausziehen des Silbers durch Salpetersäure purpurroth erscheint, doch öfters schmutzig, wegen beigemengten Schwefelsilbers. Auch wenn man die Feile der besser erhaltenen Münzen unter wiederholtem Befeuchten mit Essigsäure der Luft darbietet, und das gebildete essigsaure Kupferoxyd durch Wasser auszieht, so bleibt ebenfalls ein Gemenge von Silberfiltern und Purpur, welcher, durch Salpetersäure vom Silber und durch Salzsäure vom Eisen der Feile befreit, schön gefärbt erscheint. SARZEAU (*N. J. Pharm.* 3, 378).

**Darstellung.** — 1. Man versetzt wässriges salzsaures Eisenoxyd so lange mit salzsaurem Zinnoxidul, bis die gelbe Farbe in die blassgrüne übergegangen ist, und fällt mit diesem Gemische die Goldlösung. FUCHS (*J. pr. Chem.* 5, 318). So erhält man den schönsten Purpur; das in der Flüssigkeit enthaltene salzsaure Eisenoxydul ist ohne allen Einfluss. FUCHS. — Man füge zu 1 Th. *Liquor ferri muriatici* der Pharmac. Bor. 3 Th. Wasser, hierauf so lange die Lösung von 1 Th. Zinnsalz in 6 Th. Wasser, bis das Gemisch grünlich ist, und setze dann noch 6 Th. Wasser hinzu. (Wollte man dieses gleich anfangs zusetzen, so würde man den Uebergang der bräunlichen Farbe in die grünliche weniger deutlich wahrnehmen). Andererseits löse man Gold in kochender Salzsäure unter allmählichem Zusatz von Salpetersäure, jedoch so, dass der Ueberschuss der Säuren, besonders der Salpetersäure, möglichst vermieden wird, verdünne so weit, dass 1 Th. Gold auf 860 Th. Flüssigkeit kommt, und füge hierzu unter beständigem Umrühren so lange von der Zinnlösung, als ein Niederschlag erfolgt. So erhält man von 100 Th. Gold 312,5 Th. getrockneten Purpur, in Ammoniak löslich, das Glas stark färbend. Hält die Goldlösung 1 Th. Gold, statt in 360 Th., in 450 Th. Flüssigkeit, so erhält man bei 30 bis 35° ebenfalls einen guten Purpur; aber bei gewöhnlicher Temperatur setzt er sich nicht ab, und bei hierauf angebrachter Siedhitze fällt er in rothbraunen Flocken nieder, nicht in Ammoniak löslich, und die Glasflüsse nur schwach färbend. CARAUN (*J. pr. Chem.* 22, 158). — 2. Man erwärmt 10 Th. Pinksalz (III, 89 bis 90) mit 1,07 Th. Stanniol und 40 Th. Wasser bis zur Lösung des Zinns und setzt dann noch 140 Th. Wasser hinzu.  $3(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{SnCl}_2) + \text{Sn} = 3(\text{NH}_4\text{Cl}) + 2\text{Sn}_2\text{Cl}_3$ , andererseits löst man 1,34 Th. Gold in nicht überschüssiger Salpetersäure und fügt hierzu so viel Wasser, dass das Gemisch 480 Th. beträgt.

Endlich gießt man von ersterer Lösung in die letztere, gelinde erwärmte, allmählig, so lange ein Niederschlag erfolgt. Der sich bald absetzende Purpur wiegt nach dem Waschen und Trocknen bei 100° 4,93 Th.; das Filtrat ist sehr blassroth. BOLLEY (*Ann. Pharm.* 80, 344).

— 3. Man bereitet a. eine neutrale Lösung von 1 Th. Zinn in Salzsäure; b. eine Lösung von 3 Th. Zinn in kalter Salpetersalzsäure (1 Th. Salzsäure auf 3 Salpetersäure), und erwärmt bloß zuletzt, falls es nöthig ist, so dass die Lösung kein Oxydul hält und daher Goldlösung nicht fällt; c. man löst 7 Th. Gold in Salpetersalzsäure (6 Th. Salzsäure auf 1 Salpetersäure) und verdünnt die ziemlich neutrale Lösung mit 3500 Th. Wasser. Zu dieser Lösung c fügt man zuerst die Lösung b, hierauf tropfenweise die Lösung a, bis die richtige Farbe entsteht. Bei zu wenig a ist der Niederschlag violett, bei zu viel ist er braun. Man wäscht ihn schnell, damit die Flüssigkeit nicht zu lange einwirke. Will sich der Niederschlag nicht setzen, so gießt man das Gemisch langsam in ein Glas Wasser, dass es sich zu Boden senkt, und bewirkt nur langsam die Mischung der 2 Flüssigkeiten. BUISSON (*J. Pharm.* 16, 629). — Der so erhaltene Purpur wiegt bloß 6,3 Th.; er löst sich zwar in frischem Zustande in Ammoniak, färbt aber die Glasflüsse kaum röthlich; das Filtrat ist roth, setzt aber bei weiterem Zusatz von salzsaurem Zinnoxidul keinen Purpur mehr ab. CAPAUN. — LENTIN (*Scher. J.* 3, 80) tröpfelt in salzsaures Zinnoxidul so lange rauchende Salpetersäure, bis eine Probe des Gemisches mit der Goldlösung einen schönen Purpur gibt, und mischt dann.

4. Um einen *blauen Niederschlag* zu erhalten, bereitet man a. bei abgehaltener Luft eine möglichst neutrale Lösung von 3 Gramm Zinn in Salpetersäure, und b. eine möglichst neutrale Lösung von 3 Gramm Gold in Salpetersalzsäure, und verdünnt jede dieser 2 Lösungen mit 1 Liter Wasser, erhitzt 10 Maafs Lösung a mit 3 Maafs Salpetersäure auf 50 bis 60°, fügt 1 Maafs b hinzu, und dann sogleich unter Schütteln Wasser. Der indigblaue (oder bei zu geringem Wassersatz violette Niederschlag) muss schnell durch Decanthiren gewaschen werden, da er bei längerem Verweilen unter der Flüssigkeit bei Luftzutritt erst violett, dann purpurn wird. GOLFER BESSEYNE (*Ann. Chim. Phys.* 54, 40; auch *J. pr. Chem.* 20, 65).

*Eigenschaften.* Im feuchten Zustande dunkelpurpurreoth, (dunkelbraun, BERZELIUS). Nach dem Trocknen braun, CAPAUN, BOLLEY.

	OBERKAMPF.					
	PROUST.	BERZELIUS.	BUISSON.	GAY-LUSSAC.	violetter	purpurn
Au	24	28,2	28,5	28,53	39,82	79,12
SnO <sub>2</sub>	76	64,0	65,9	63,56	60,18	20,58
HO		7,6		7,56		
Cl			5,2	NO <sup>5</sup> Spur		
	100	99,8	99,6	99,65	100,00	100,00

Der von PROUST untersuchte Purpur war mit Goldlösung und salzsaurer Zinnlösung erhalten und gut getrocknet worden. Der von BERZELIUS untersuchte mittelst sehr verdünnter Lösungen von Dreifachchlorgold und Einfachchlorzinn. Der von BUISSON war nach (3) bereitet; hält die Zinnlösung viel Salpetersäure, so fällt nach BUISSON statt des Zinnoxid-Chlorzinn, basisch salpetersaures Zinnoxid nieder. Nach einem Wassergehalt scheint er gar nicht geforscht zu haben, und der Chlorgehalt ist zweifelhaft, da der Purpur nach BERZELIUS beim Glühen weder Salzsäure noch Chlorzinn entwickelt. — GAY-LUSSAC's Purpur ist der aus der Goldsilberzinnlegirung durch Salpetersäure erhaltene, bei 100° getrocknet. — OBERKAMPF's violetter Purpur wurde durch Füllen der Goldlösung mit überschüssiger Zinnlösung erhalten; beim purpurnen waltete die Goldlösung vor. Die Analysen sind zum Theil deshalb schwankend, weil bei überschüssiger Zinnoxidlösung überschüssiges Zinnoxid niederschlägt, und bei überschüssiger Zinnoxidullösung sich braunes Goldzinn beimengt.

Ueber die Zusammensetzung des Goldpurpurs herrschen folgende Ansichten: I. Er hält metallisches Gold mit Zinnoxidhydrat, (oder nach BUISSON mit Zinnoxid-Chlorzinn). — 1. Die beiden Stoffe sind mechanisch gemengt; das höchst feinvertheilte Gold ist das färbende Princip, und das Zinnoxid dient durch seine Zwischenlagerung auf ähnliche Weise zur Entwicklung der Farbe, wie die Alaunerde bei den Farblacken. BUISSON; SARZEAU. [Dann müsste ein Ueberschuss von Zinnoxid die Purpurfarbe bloß verdünnen, aber nicht in die violette überführen können, und auch in den Farblacken ist die Alaunerde chemisch mit dem Farbstoff verbunden.] — 2. Das Gold ist mit dem Zinnoxid chemisch verbunden. PROUST. Auch GAY-LUSSAC nimmt eine Verbindung durch Affinität oder wenigstens durch innige Adhäsion an. — II. Der Goldpurpur hält oxydirtes Gold. Diese Ansicht ist die wahrscheinlichere. — 1. Er enthält Goldoxydul. Goldpurpur, durch Kahlauge von überschüssigem Zinnoxid befreit, hat die Zusammensetzung:  $\text{AuO}, 3\text{SnO}_2 + 4\text{Aq.}$  (s. Berechnung a). Genau so ist der Goldpurpur zusammengesetzt, den man beim Kochen von Goldoxydul mit zinnsaurem Kali, oder beim Rintauchen von Stanniol in die Chlorgoldlösung erhält, und der von BERZELIUS analysirte Goldpurpur hält gerade die doppelte Menge von Zinnsäure =  $\text{AuO}, 6\text{SnO}_2 + 7\text{Aq.}$  FIGUIER. [8Aq passt besser; s. u. Berechnung b; aber der Ansicht von FIGUIER steht die Beobachtung von BERZELIUS entgegen, nach welcher der Purpur beim Glühen kein Sauerstoffgas entwickelt.] — SCHWEIGER-SMIDEL (Schw. 65, 265) betrachtet den Purpur als zinnsaures Goldoxydul-Zinnoxidul =  $\text{SnO}, 3\text{SnO}_2 + \text{AuO}, 2\text{SnO}_2 + 6\text{Aq.}$  — 2. Der Goldpurpur enthält ein zwischen dem Oxydul und dem Oxyd liegendes purpurnes Goldoxyd =  $\text{AuO}_2$ . BERZELIUS, FUCHS, DESMARREZ. — Er ist =  $\text{AuO}_2, 2\text{SnO}_2$  [etwa noch mit 4 At. Wasser? s. u. Berechnung c]. Dieses entspricht OBERKAMPF'S Analyse des violetten Purpurs. BERZELIUS. [Aber dieser ist gerade nicht der ächte Purpur.] — Er ist =  $2(\text{SnO}, \text{SnO}_2) + \text{AuO}_2, 2\text{SnO}_2 + 6\text{Aq.}$  (s. u. Berechnung d.) FUCHS (Pogg. 27, 684). — Die Bildung des Goldpurpurs aus dem Gemisch von salzsaurem Goldoxyd und salzsaurem Zinnesquiloxydul würde hiernach folgende sein:  $\text{AuO}_3, 3\text{HCl} + 3(\text{SnO}_2, 3\text{HCl}) = [2(\text{SnO}, \text{SnO}_2) + \text{AuO}_2, 2\text{SnO}_2] + 12\text{HCl.}$

Berechnungen nach den vorstehenden Hypothesen:

	At.	FIGUIER a.	At.	FIGUIER b.	At.	BERZELIUS c.	At.	FUCHS d.
Au	1	199 42,51	1	199 27,99	1	199 37,20	1	199 28,31
Sn	3	177 37,82	6	354 49,79	4	236 44,11	6	354 50,25
O	7	56 11,97	13	104 14,62	8	64 11,96	12	96 13,66
HO	4	36 7,70	6	54 7,60	4	36 6,72	6	54 7,68
		468 100,00		711 100,00		535 100,00		703 100,00

**Zersetzungen.** Der Goldpurpur hält noch über 100° sein Wasser zurück, aber beim Glühen verliert er es, ohne zugleich ein permanentes Gas zu entwickeln, und färbt sich ziegelroth. BERZELIUS. — Aus dem geglühten Rückstande zieht Salpetersalzsäure das Gold, unter Rücklassung weissen Zinnoxids. PROUST, BERZELIUS. Salzsäure ist darauf ohne Wirkung. BERZELIUS. — BERZELIUS betrachtet den geglühten Purpur als ein Gemenge von Gold und Zinnoxid, indem beim Glühen das rothe Goldoxyd seinen Sauerstoff an das Zinnesquiloxydul unter Bildung von Zinnoxid abtreibt; denn auch ein koiniges Gemenge von Goldoxyd und viel schwefelsaurem Kali gibt beim Glühen ein ziegelrothes Pulver, aus welchem Wasser das Salz zieht, während metallisches Gold bleibt. Nach FUCHS ist der geglühte Purpur nur als entwässert zu betrachten, denn Quecksilber vermag kein Gold daraus auszu ziehen; die Affinität der Zinnsäure zum rothen Goldoxyd hindert dessen Zersetzung. — Beim Schmelzen mit Salpeter liefert der Purpur zinnsaures Kali und ein weißes Korn von Goldzinn. BERZELIUS. Er verändert sich wenig beim glühenden Schmelzen mit zweifachschwefelsaurem Kali. Auch beim Schmelzen mit kohlen saurem Kali

verändert er sich nicht und treibt keine Kohlensäure aus. **BERZELIUS.** [Dies spricht für die Ansicht von **FUCHS**, dass der geglühte Purpur die Zinnsäure noch in gebundenem Zustande hält.] Der Purpur wird durch salzsaures Zinnoxidul und andre desoxydirende Flüssigkeiten geschwärzt. **DESMAREST** (*J. Pharm.* 17, 219). — Salpetersäure nimmt aus dem ungeglühten Purpur alles Gold nebst etwas Zinn auf, und lässt das meiste Zinnoxid ungelöst. **PROUST.** Sie löst ihn leicht auf, unter anfänglicher violetter Färbung. **BUISSON.** — Salzsäure wirkt langsam ein, nimmt bei langem Kochen alles Zinn als Oxyd, frei von Oxydul, auf, und lässt alles Gold metallisch zurück. **PROUST, FUCHS.** [Dieses spricht für die Ansichten von **FUCHS** und von **BERZELIUS** und gegen die Ansicht von **FIGUIER.**] — Kochende Salpetersäure macht die Farbe des frischen Goldpurpurs lebhafter und löst etwas Zinnoxid mit wenig Goldoxyd. **PROUST.** Auch kochende verdünnte Schwefelsäure erhöht die Farbe und zieht wenig Zinnoxid aus. **PROUST.** — Durch langes Auskochen mit Wasser wird der noch feuchte Purpur nicht zersetzt, nur fällt er dann schneller zu Boden. **ROBIQUET.** Kochendes Kali ist auch auf den feuchten Purpur ohne Wirkung. **BERZELIUS.** Es entzieht das überschüssige Zinnoxid. **FIGUIER.** — Quecksilber entzieht dem frischen Purpur kein Gold, **PROUST**; auch nicht in der Wärme oder in der Sonne, und auch nicht dem geglühten Purpur, **FUCHS.** Es nimmt bei 100 bis 150° aus dem getrockneten und gepulverten Purpur alles Gold auf, und lässt Zinnoxid. **BUISSON.** Bei dieser Hitze kann das Quecksilber reducirend auf das rothe Goldoxyd wirken. **BERZELIUS.** — Mit 4 Th. Bleioxyd und 1 Th. Borax zusammengeschmolzen, liefert der Purpur beim Zusatz von viel Boraxsäure ein violettes Glas, beim Zusatz von viel Kalihydrat ein rothes. **BUISSON.**

Der noch feuchte Purpur löst sich in wässrigem Ammoniak zu einer satt purpurrothen Flüssigkeit, aus welcher der Purpur sowohl beim Abdampfen als beim Säurezusatz, aber, wofern sie nicht mit Purpur überladen ist, nicht beim Verdünnen mit Wasser, abgeschieden wird. **PROUST.** Nach dem Trocknen ist der Purpur nicht mehr löslich. **BERZELIUS.** Auch durch Gefrierenlassen des feuchten Purpurs wird ihm die Löslichkeit genommen. **FUCHS.** Der durch Sesquioxidulhydrat mit Goldlösung erhaltene Purpur, **FUCHS**, und der beim Auflösen von Goldsilberzinn in Salpetersäure erhaltene, **GAY-LUSSAC**, ist, wohl wegen größerer Dichtigkeit, auch in noch feuchtem Zustande nicht in Ammoniak löslich. — Die nicht völlig gesättigte Lösung ist ganz klar; aber die möglichst gesättigte erscheint zwar klar bei durchfallendem, aber etwas trüb bei auffallendem Lichte. Die Lösung im Dunkeln einige Wochen hingestellt, entfärbt sich von oben nach unten, während sich gallertartiger Purpur, mit metallischem Gold gemengt, zu Boden senkt; beim Schütteln erhält man zwar wieder eine rothe Flüssigkeit, welche aber den Purpur schnell wieder absetzt, und mit der Zeit scheidet sich immer mehr metallisches Gold ab. Erhält man die ammoniakalische Lösung in einer verschlossenen Flasche zwischen 60 und 80°, so setzt sie den Purpur rascher ab, ohne dass er sich beim Schütteln wieder löst. Verdunstet man die Lösung bei gelinder Wärme, so scheidet sich der Purpur in einem gallertartigen, nicht mehr in frischem Ammoniak löslichen, übrigens unveränderten Zustande ab. **BERZELIUS** (*Lehrbuch*). Die ammoniakalische Lösung des Goldpurpurs wird im Lichte violett, und setzt all-

mäßig alles Gold metallisch ab, während die wasserhelle Flüssigkeit zinnsaures Ammoniak hält, frei von Zinnoxidul. FUCHS.

## Gold und Blei.

A. *Gold-Blei*. — 11 Th. Gold bilden mit 1 Blei ein blassgelbes Gemisch, so spröde wie Glas, von feinkörnigem Bruche und von 18,08 spec. Gewicht, also Ausdehnung.  $\frac{1}{1020}$  Blei benimmt dem Golde schon die Dehnbarkeit. HATCHETT. Das Blei oxydirt sich beim Schmelzen der Verbindung an der Luft.

B. *Tellurbleigold?* — *Blättertellur* oder *Blättererz*. — Xsystem 4gliedrig Fig. 23, 27, 28, 30, 32, 33 u. a. Gestalten. Spec. Gew. 6,84 BRATHIER, 7,2 PETZ. Weich und milde, sehr glänzend, dunkelbleigrau, von gleichem Pulver. Schmilzt sehr leicht vor dem Löthrohr, raucht unter bläulicher Färbung der Flamme und gelbem Beschlag der Kohle, und lässt nach längerem Blasen ein Goldkorn. Löst sich in Salpetersäure unter Rücklassung von Chlorblei und Schwefel. — Bei dem Abweichenden der Analysen, wohl durch Beimengung von andern Tellurerzen und von Schwefelblei bewirkt, lässt sich keine Berechnung wagen.

	KLAPROTH.	BRANDES.	BERTHIER.	PETZ.
Pb	54,0	55,49	63,1	
Cu	1,3	1,14	1,0	
Ag	0,5	Spur		
Au	9,0	8,41	6,7	6,18 bis 8,51
Te	32,2	31,86	18,0	
Sb			4,5	
S	3,0	3,07	1,7	
	100,0	100,00	100,0	

## Gold und Eisen.

A. *Gold-Eisen*. — a. 11 Th. Gold auf 1 Eisen: Gelblichgrau, sehr dehnbar, hart, von 16,885 spec. Gewicht, also Ausdehnung. HATCHETT. — b. 1 Th. Gold auf 1 Eisen: Grau. — c. 1 Th. Gold auf 4 Eisen: Silberweiss. LEWIS.

B. *Kohlenstoff-Goldeisen*. — Gold verbessert nicht die Güte des Stahls, FARADAY u. STODART; mehr als 4 Procent Gold machen ihn spröde. BRÉANT.

C. *Dreifach-Iodgoldeisen*. — Wässriges Iodeisen löst viel Dreifachiodgold und gibt eine krystallisirbare Verbindung. JOHNSTON.

## Gold und Kobalt.

A. *Gold-Kobalt*. — 18 Th. Gold bilden mit 1 Kobalt eine dunkelgelbe, sehr spröde Verbindung von erdigem, hellgelben Bruche. Ein Gemisch, welches  $\frac{1}{43}$  Kobalt enthält, ist noch spröde; bei  $\frac{1}{110}$  Kobalt ist es dehnbar. HATCHETT.

B. *Chlor-Goldkobalt*. — Durch freiwilliges Verdunsten eines wässrigen Gemisches von Dreifachchlorgold und Einfachchlorkobalt erhält man luftbeständige, dunkelgelbe, lange rhombische Säulen. BONSDORFF.



## Gold und Nickel.

**A. Gold-Nickel.** — Beide Metalle vereinigen sich leicht zu einem gelbweissen, harten, sehr politurfähigen, äusserst dehnbaren Gemisch, dessen magnetische Kraft so gross, wie die des Nickels ist. LAMPADIUS (*Schw.* 10, 176).

**B. Chlor-Goldnickel.** — Grüngelbe niedrige Säulen, mit denen des Magniumsalzes isomorph. BONSORFF.

## Gold und Kupfer.

**A. Gold-Kupfer.** — *Rothe Karatirung.* Bei den Goldlegirungen ist die Mark in 24 Karat und das Karat in 12 Gran getheilt. Hiernach versteht man unter 24karätigem Golde das ganz reine, unter 18karätigem solches, welches in der Mark 18 Karat Gold auf 6 Karat Kupfer oder Silber (oder beide zugleich) enthält u. s. w. — Das Gold wird durch den Zusatz von Kupfer unter Ausdehnung röther, härter und leichter schmelzbar. Reines Kupfer vermindert wenig die Geschmeidigkeit des Goldes, Blei oder Antimon haltendes macht es spröde. — 22 Th. Gold auf 1 Kupfer hat ein spec. Gewicht von 17,157; bei 7 Th. Gold auf 1 Kupfer ist nach MUSSCHENBROEK die Härte am grössten. — Das Kupfer lässt sich aus der Mischung nicht vollständig durch Schmelzen an der Luft entfernen, selbst nicht, wenn, wie bei der Cupellation viel Blei zugefügt wird; nur bei gleichzeitigem Zusatz von der ungefähr 3fachen Silber- und der 24fachen Blei-Menge zum Goldkupfer zieht sich alles Kupfer als Kupferoxyd-Bleioxyd in die Capelle. — Nach MACCULLOCH lässt sich dem Gemische durch erhitztes wässriges Ammoniak das Kupfer oberflächlich entziehen, so wie es sich auch dadurch reinigen lässt, wenn es durch Oxydation des Kupfers angelauten ist.

**B. Gold-Kupfer-Zink.** — Gold gibt mit Messing ein sprödes, grobkörniges Metall. HATCHETT.

## Gold und Quecksilber.

**Gold-Amalgam.** — Bildet sich schon in der Kälte, am schnellsten beim Hineinwerfen glühender Goldbleche in erwärmtes Quecksilber. Eine Goldstange, in kaltes Quecksilber getaucht, wird schnell weiss, und bald von Quecksilber durchdrungen; doch zeigt sie sich nach 4 Wochen noch dehnbar und mit sehr kleinen Krystallen bedeckt. Beim Erhitzen des Quecksilbers bis zum Kochen erfolgt bald die Lösung zum teigigen Amalgam. DANIELL. — Gelblichweiss; krystallisirt bei 6 Th. Quecksilber auf 1 Gold in 4seitigen Säulen, welche in der Wärme schmelzbar sind. Beim behutsamen Abdestilliren des Quecksilbers bleibt das Gold dendritisch zurück. — Dient zur *heissen Vergoldung.* Das durch Eintauchen glühenden Goldblechs in heisses Quecksilber erhaltene Amalgam wird nach dem Erkalten in einem steinernen Mörser mit Kochsalz und Wasser so lange gerieben, bis es ganz blank ist, dann durch Pressen in Gamsleder vom überschüssigen Quecksilber befreit.

## Gold und Silber.

**A. Gold-Silber.** — Findet sich natürlich als *gütliches Silber und Elektrum*. — Die künstliche Mischung ist die *weiße Karatirung*. — Das Gold wird durch die Vermischung mit Silber unter geringer Ausdehnung härter, klingender und leichter schmelzbar, und seine Farbe geht durch's Blassgrün gelbe bald in das Weiße über; es verliert durch das Silber am wenigsten von seiner Geschmeidigkeit. Bei 2 Th. Gold auf 1 Silber ist das Gemisch am härtesten, MUSSCHENBROEK. Das Gemisch von 1 Th. Gold und 3 bis 4 Silber zeigt, nach dem Schmelzen rasch abgekühlt, ebenfalls das Sprätzen (III, 595). G. ROSE (Pogg. 33, 181). — Wegen der Scheidung s. (III, 655 bis 656).

Schweist man Goldpulver und Silberpulver nach dem von WOLLASTON beim Platin angewandten Verfahren zusammen, so erhält man ein damascirtes Metall; aber an den Berührungsstellen von Gold und Silber zeigt sich eine Legirung gebildet, also noch weit unter ihrem Schmelzpunkte. FOURNET (Ann. Chim. Phys. 75, 435).

Das natürliche Goldsilber zeigt die Krystallformen des Goldes und Silbers und einen sehr veränderlichen Gehalt an beiden Metallen, womit spec. Gewicht und Farbe variiren. Die Annahme bestimmter stöchiometrischer Verhältnisse, zu welchen BOUSSINGAULT (Ann. Chim. Phys. 84, 408; 45, 440) durch seine Analysen columbischer Erze geleitet wurde, hat sich in Folge der ausgedehnteren Analysen von G. ROSE (Pogg. 33, 181) als unzulässig erwiesen. Es folgen hier die Analysen mit dem fast reinen gediegenen Gold anfangen.

	a	b	c	d	e	f	g
Au	98,98	98	95,33	95,30	91,41	94,00	93,78
Ag	0,16	2	4,34	3,66	5,23	5,55	5,94
Cu	0,35						0,08
Fe	0,05		0,33	0,94	0,36	0,36	0,04
	99,52	100	100,00	100,00	100,00	100,00	99,84

a. Aus dem Goldsande von Schabrowski bei Katharinenburg; spec. Gew. 19,099, nach dem Schmelzen 19,10. ROSE. — b. Von Bucaramanga. BOUSSINGAULT. — c. Vom Ural, in Rhombendodekaedern, nach dem Schmelzen von 18,791 spec. Gew. AWDEJEW (Pogg. 53, 153). — d. Vom Ural; Dodekaeder von 18,771, nach dem Schmelzen von 18,893 spec. Gew. AWDEJEW. — e. Aus dem Goldsande von Boruschka bei Nischne Tagil, von 18,44 spec. Gew. ROSE. — f. Vom Ural; Dodekaeder. AWDEJEW. — g. Von Beresow. ROSE.

	h	i	k	l	m	n	o
Au	93,75	93,66	93,54	93,34	92,80	92,71	92,60
Ag	6,01	5,72	5,62	5,28	7,02	6,51	7,08
Cu	0,24	0,52	0,80	0,06	0,06		0,02
Fe				0,32	0,08	0,78	0,06
	100,00	99,90	99,96	100,00	99,96	100,00	99,76

h, i u. k. Vom Ural; Dodekaeder. AWDEJEW. — l. u. m. Von Katharinenburg. ROSE. — n. Vom Ural; Dodekaeder; spec. Gew. 18,11, nach dem Schmelzen 18,399. AWDEJEW. — o. Aus dem Goldsande Pawlowsk bei Beresow. ROSE.

	p	q	r	s	t	u	v
Au	92,47	92,01	91,9	91,88	91,36	91,21	90,76
Ag	7,27	7,52	8,1	8,03	8,35	8,03	9,02
Cu	0,18	0,30		0,09			
Fe	0,08	0,17		Spur	0,29	0,76	0,22
	100,00	100,00	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00

p. Aus dem Goldsande von Nikolajewsk bei Miask. Rosk. — q. Aus der Bucharei. Rosk. — r. Diese Zusammensetzung hat sowohl das Elektrum von Qutebralomo, als das von Giron. BOUSSINGAULT. — s. Von Bereasow. Rosk. — t. Aus dem Goldsande von Boruschka; spec. Gew. 17,955, nach dem Schmelzen 17,965. Rosk. — u. Vom Ural; Dodekaeder; spec. Gew. 17,74, nach dem Schmelzen 18,35. AWDEJEW. — v. Von Boruschka; spec. Gew. 17,588, nach dem Schmelzen 17,745. Rosk.

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Au	89,35	88,65	88,58	88,24	88,15	87,40	87,94	87,31	86,1
Ag	10,65	10,64	11,42	11,76	11,85	12,07	12,06	12,12	13,19
Cu	{	0,09	{	{	{	0,09	{	0,08	{
Fe		0,35				Spur		0,24	

100,00 99,73 100,00 100,00 100,00 99,56 100,00 99,75 100,00

a. Aus dem Goldsande von Nikolajewsk; spec. Gew. 17,484, nach dem Schmelzen 17,725. Rosk. — b. Aus der Grube Newinsk. — c. Von Llano. BOUSSINGAULT. — d. Von Malpeso; spec. Gew. 14,706 [?]. BOUSSINGAULT. — e. Von Baja bei Pamplona. BOUSSINGAULT. — f. Aus dem Goldsande von Andrejewsk bei Miask; spec. Gew. 17,402; nach dem Schmelzen 17,542. Rosk. — g. Von Rio Sudio; spec. Gew. 14,690 [?]. BOUSSINGAULT. — h. Von Goruschka bei Nischne Tagil. Rosk. — i. Aus dem Goldsande von Petropawlowsk bei Bogoslawsk; spec. Gew. 16,896, nach dem Schmelzen 16,964. Rosk.

	k	l	m	n	o	p	q	r	s	t
Au	84,89	84,5	83,85	82,4	82,1	79,00	76,41	71,4	74	73,68
Ag	14,68	15,5	16,15	17,6	17,9	20,31	23,12	25,6	26	26,32
Cu	0,04	{	Spur	{	{	0,66	0,03	{	{	{
Fe	0,13		Spur			{	Spur			

99,74 100,0 100,00 100,0 100,0 100,00 99,56 100,0 100 100,00

k. Aus der Grube St. Barbara zu Füses in Siebenbürgen. Rosk. — l. Von Ojas Anchas. BOUSSINGAULT. — m. Aus dem Goldsande von Boruschka; spec. Gew. 17,061. Rosk. — n. Von Trinidad bei Sta Rosa de Osos. BOUSSINGAULT. — o. Von Vega de Supia. BOUSSINGAULT. — p. Vom Ural; Tetraeder, nach dem Strecken von 16,08, spec. Gew. AWDEJEW. — q. Von Titiribi in Columbien. Rosk. — r. Von Marmato, Grube Sebastian. Messinggelbe Krystalle. BOUSSINGAULT. — s. Von Titiribi. BOUSSINGAULT. — t. Von Guamo. BOUSSINGAULT.

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Au	73,45	73,4	70,86	64,93	64,52	64	60,98	60,49	26
Ag	26,48	26,6	28,80	35,07	35,48	36	38,38	38,74	72
Cu	{	{	{	{	{	{	{	{	{
Fe									

99,93 100,0 100,00 100,00 100,00 100 99,69 100,00 100

a. Von Marmato; Oktaeder und Würfel von 12,666 spec. Gew. BOUSSINGAULT. — b. Von Otra Mina bei Titiribi. BOUSSINGAULT. — c. Vom Ural; Oktaeder; spec. Gew. nach dem Schmelzen 15,697. Die goldreicheren Legirungen zeigen Dodekaeder, die goldärmeren Tetraeder und Oktaeder. AWDEJEW. — d. Von Sta Rosa de Osos; spec. Gew. 14,149 [?]. BOUSSINGAULT. — e. Aus Siebenbürgen. BOUSSINGAULT. — f. Elektrum von Schlangenbergl in Sibirien. KLAPROTH. — g. Von Stranowski am Altai; spec. Gew. nach dem Schmelzen 14,556. Rosk. — h. Von Veres-patak in Siebenbürgen. Rosk. — i. Guldtsch Silber von Kongsberg. FONDYCK.

**B. Tellur-Goldsilber.** — a. Guldtsches Tellursilber. — Findet sich in undeutlichen Krystallen, welche dem 2 u. 1gliedrigen System anzugehören scheinen; von flachmuschligem Bruch, und 8,72 bis 8,83 spec. Gew. Bald wenig geschmeidig, bald gar nicht. Von stärkerem Glanze und etwas dunklerer Farbe, als das reine Tellursilber. PAYS (Pogg. 57, 470).

			Partz (von Nagyag).
5Ag	540	48,09	48,76
Au	199	17,72	18,26
6Te	384	34,19	34,98
5AgTe, AuTe	1123	100,00	100,00

b. *Schrifttellur* oder *Schrifterz*. — Spitzes Rhomboeder *Fig. 151* und stumpfes mit halb so langer Axe und entschultelt, *Fig. 142*. *BRITZHAUPT* (*Schw. 52*, 170). Nach *Andern* entweder zum 2 u. 2gliedrigen oder zum 2 u. 1gliedrigen System gehörend, in Nadeln krystallisirt. — Von 8,28 spec. Gew. *Partz*. Weich und milde. Lichtstahlgrau. Liefert, in einer offenen Röhre erhitzt, der Probe zunächst ein graues Sublimat von Tellur, davon entfernter ein weißes, zu klaren Tropfen schmelzbares von telluriger Säure. Schmilzt auf der Kohle mit säuerlichem, nicht rettigartigen Geruch, unter weißem Beschlag der Kohle zu einer dunkelgrauen Metallkugel, welche bei langem Blasen in blassgelbes Goldsilber übergeht, im Augenblick des Erstarrens ein Erglühen zeigend. *BERZELIUS*. Löst sich in Salpetersalzsäure unter Abscheidung von Chlorsilber, zu einer durch Wasser weiß zu fällenden Lösung.

<i>Schrifttellur</i> , von Offenbanya.				PETZ.	KLAPROTH.	BERZELIUS.
				a	b	
Ag	104	13,85	11,47	11,31	10	11,53
Au	199	26,50	20,97	26,47	30	24,00
7Te	448	58,65	59,97	58,91	60	51,50
Pb			0,25	2,75		1,50
Cu			0,76			
Sb			0,58	0,66		
Fe; As; S						11,47
AgTe <sup>4</sup> , AuTe <sup>3</sup> ?	751	100,00	100,00	100,00	100	100,00

Das Erz a bestand aus feinen, das Erz b aus dicken Nadeln. *Partz* (*Pogg. 57*, 472). Kupfer und Blei scheinen einen Theil des Silbers vertreten zu können.

c. *Weistellur*. — Xsystem 2 u. 2gliedrig? In Nadeln krystallisirt. — Von 7,99 bis 8,33 spec. Gew. Weich, spröde. Silberweiß ins Gelbe. — Verhält sich vor dem Löthrohr wie Blättererz, nur dass es keine schwedige Säure entwickelt. *BRANZELIUS*. Löst sich in Salpetersäure unter Rücklassung von Gold.

<i>Weistellur</i> , von Nagyag.				PETZ.					KLAPROTH.
				a	b	c	d	e	
Ag	104	15,14	14,68	10,69	7,47	10,40	12,78	8,50	
Au	199	28,97	24,98	28,98	27,10	25,31	29,62	26,75	
6Te	384	55,89	55,39	48,40	51,52	44,54	49,96	44,75	
Pb			2,54	3,51	8,16	11,21	13,82	19,50	
Sb			2,50	8,42	5,75	8,54	8,82		
S									0,50

AgTe<sup>3</sup>, AuTe<sup>3</sup> 687 100,00 100,00 100,00 100,00 100,00 100,00 100,00 100,00

a sind weiße lange Säulen von 8,27 spec. Gew.; b: weiße dicke Säulen von 7,99 spec. Gew.; c: gelbliche kurze Säulen, minder leichtspaltbar von 8,33 spec. Gew.; d u e: lichtgelbe derbe Massen, keine Spaltbarkeit zeigend. Das Silber wird zum Theil durch Blei vertreten, und das Tellur durch Antimon [?]. Wahrscheinlich sind *Weistellur* und *Schrifterz* dasselbe Erz und ihre gemeinschaftliche Formel ist AgTe, 2AuTe<sup>3</sup>. *Partz* (*Pogg. 57*, 473). Diese Formel würde nach dem in vorliegendem Handbuche doppelt so groß angenommenen Atomgewicht des Goldes lauten: AgTe, AuTe<sup>6</sup> = AgTe<sup>4</sup>, AuTe<sup>3</sup>; aber hierfür geben die Analysen des *Weistellurs* zu wenig Tellur, daher die Formel AgTe<sup>3</sup>, AuTe<sup>3</sup> vorzuziehen sein möchte.

**C. Gold-Silber-Kupfer.** — *Gemischte Karatirung.* — Bei der Verbindung des Goldes mit Kupfer und Silber zugleich findet grössere Ausdehnung statt, als bei der Verbindung mit Kupfer allein. 22 Th. Gold auf 1 Silber und 1 Kupfer hat ein spec. Gewicht von 17,344. Die Verbindung ist hart und mehr gelb, mehr roth oder mehr weifs, je nachdem Gold, Kupfer oder Silber vorwaltet.

**D. Goldsilber-Amalgam.** — Die Lösung von 1 Loth Gold in 100 Pfund Quecksilber ist flüssig, völlig durch Leder zu pressen. Löst man hierin noch 8 Loth Silber, und presst durch Leder, so bleiben in ihm 56,5 Loth Amalgam, welche 1 Loth Gold und 7,5 Loth Silber enthalten. Also hat sich alles Gold mit dem grössten Theil des Silbers als festes Amalgam ausgeschieden. WEHRLE (*Zeitschr. Phys. Math.* 9, 414).

Fernere Verbindungen des Goldes.

Mit Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und Osmium.

## NEUN UND DREISSIGSTES CAPITEL.

# PLATIN.

*Abhandlungen, das Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und Osmium zugleich betreffend:*

FOURCROY u. VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 48, 177; auch *A. Gehl.* 2, 269. — *Ann. Chim.* 50, 5; auch *A. Gehl.* 3, 262. — *Ann. du Mus. d'hist. nat.* 7, 401; auch *Gilb.* 24, 209; auch *N. Gehl.* 2, 672.

VAUQUELIN. Zersetzung des Platinerzes, *Ann. Chim.* 88, 167; auch *Schw.* 12, 265; auch *A. Tr.* 24, 1, 273. — *Ann. Chim.* 89, 150; auch *Schw.* 24, 21.

BERZELIUS. Zerlegung des Platinerzes und Untersuchung der einzelnen Metalle. *Pogg.* 13, 485 u. 527; 15, 208.

OSANN. Russisches Platinerz und neue Metalle darin. *Pogg.* 8, 505; 11, 311; 13, 283; 14, 329; 15, 158. — *Kastn. Arch.* 10, 100; 16, 129.

*Abhandlungen, blofs das Platin betreffend:*

TH. SCHEFFER. *Abhandl. d. Schwed. Ak. d. Wissensch.* Hamb. u. Leips. 1755. B. 14 S. 275.

MARGGRAF. *Chymische Schriften.* Berl. 1761. 1, 1.

BERGMAN. *Opusc.* 2, 166.

FOURCROY u. VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 48, 177; 49, 168.

Graf von SICKINGEN. *Versuche über die Platina.* Mannheim 1782.

PROUT. *Ann. Chim.* 88, 146 u. 225; auch *Scher. J.* 7, 526. — *Ann. Chim.* 49, 177; auch *N. Gehl.* 1, 347.

BERZELIUS. Oxyd- und Chlor-Verbindungen des Platins. *Schw.* 7, 55; 34, 81. — *Platinoxydalkali Jahresbericht* 9, 110.

EDMUND DAVY. Phosphor- und Schwefel-Platin. *Phil. Mag.*; auch *Schw.* 10, 389. — Platinsalze. *Phil. Mag.* 20, 350. — Knallplatin. *Ann.*

- Phil.* 9, 229; auch *Schw.* 19, 91. — Platinmohr, Platinoxydul und schwefelsaures Platin. *Phil. Transact.* 1820; auch *Schw.* 31, 840.
- VAUQUELIN. Schwefelplatin. *Ann. Chim. Phys.* 5, 260; auch *Schw.* 20, 394; auch *N. Tr.* 2, 2, 325. — Chlorplatin und Platinoxyd. *Ann. Chim. Phys.* 5, 264; auch *Schw.* 20, 398. — Dreifache Platinsalze und schwefelsaures Platin. *Ann. Chim. Phys.* 5, 392; auch *Schw.* 20, 451.
- W. DÖBEREINER. Platinmohr. *Schw.* 54, 414; 69, 476; — *J. pr. Chem.* 1, 114; 369. — *Ann. Pharm.* 2, 1; 14, 10; 17, 67. — *Pogg.* 28, 181; 36, 308 u. 548. — Platinschwamm. *J. pr. Chem.* 17, 158; 28, 165. — Chlorplatin mit Alkalien. *Schw.* 66, 289. — *Pogg.* 28, 180. — Platinoxyd mit schwefliger Säure. *J. pr. Chem.* 15, 315.
- FISCHER. Chlorplatin. *Pogg.* 9, 256. — *Schw.* 53, 108. — Platinsalmiak. *Kastn. Arch.* 14, 150.
- V. BONDORFF. Salze des Chlorplatins. *Pogg.* 17, 250; 19, 337. — Salze des Bromplatins. *Pogg.* 19, 343.
- GROS. Platinoxydul-Ammoniaksalze. *Ann. Pharm.* 27, 241; auch *Ann. Chim. Phys.* 69, 204.
- REISST. Platinoxydul-Ammoniaksalze. *Compt. rend.* 10, 870; auch *Ann. Pharm.* 36, 111; auch *J. pr. Chem.* 20, 50. — *Compt. rend.* 11, 711; 18, 1100.
- PEYRONE. Platinoxydul-Ammoniaksalze. *Ann. Pharm.* 51, 1.

**Geschichte.** Die rohe *Platina* (spanisches Diminutiv von *Plata*, Silber) wurde zuerst im Goldsande des Flusses Pinto gefunden, kam zuerst als *Platina del Pinto* 1741 nach Europa, und wurde vorzüglich von WATSON, SCHEFFER, LEWIS, MARGGRAF, BERGMAN, SICKINGEN, MUSSIN-POUSCHKIN, FOURCROY u. VAUQUELIN, WOLLASTON, DESCOTILS, TENNANT, BERZELIUS, EDMUND DAVY u. DÖBEREINER untersucht.

**Vorkommen des Platins.** 1. Rein und gediegen, nur mit Palladium-körnern gemengt, in Brasilien. WOLLASTON (*Schw.* 1, 364). — 2. In Verbindung mit Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Eisen, Kupfer und Blei, und bisweilen auch Silber, und gemengt mit Körnern von Osmiumiridium, von Gold, von Titaneisen, Chromeisen, Hyacinth, Spinell und Quarz, mit Goldamalgam, welches nach dem Ausziehen des Goldes durch Quecksilber zurückblieb, im rohen *Platinerz* oder in der rohen *Platina*, oder im *Platinsande*. Dieser findet sich meistens in Flüssen und aufgeschwemmtem Lande, selten anstehend. Im Pinto; in den Goldwäschereien von Barbacoas in der Provinz Antioquia, in der Provinz Choco in Neugranada, und in den Provinzen Matto grosso und Minas Geraes in Brasilien. Auf Brauneisensteingängen im verwitterten Syenit bei St. Rosa de Osos, in der columbischen Provinz Antioquia; BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 32, 204); im Thale des Jaky auf St. Domingo, VAUQUELIN (*Schw.* 1, 362); am westlichen Abhang des Urals, theils im aufgeschwemmten Lande, theils in Grünstein und Serpentin eingesprengt, vgl. G. ROSK (*Pogg.* 31, 673); — im Ratoosgebirge auf Borneo. — Auch befinden sich in dem nördlich von Ava vorkommenden Goldsande eisengraue magnetische Körner, welche ungefähr 20 Proc. Platin und 60 Iridium halten, PRINSKP (*Pogg.* 34, 380). — Der Goldsand des Rheines hält  $\frac{1}{2400}$  Platin. FR. DÖBEREINER (*N. Br. Arch.* 25, 57). Das aus dem Golde der Wilhelmschütte auf dem Harze gewonnene Palladium hält etwas Platin. BERZELIUS (*Pogg.* 34, 380). — D'ANGY u. VILLAIN (*Pogg.* 31, 16) fanden Platin im Bleiglanz von Consolens und Alloué im Dpt. de la Charente; BERTHIER u. BEQUEREL (*Pogg.* 31, 590) fanden es nicht in diesem Bleiglanz, aber im Brauneisenstein von Alloué, Epénède, Planville und Melle der Dpts. Charente und Deux Sèvres. — Das von VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 60, 317) angegebene Vorkommen des Platins in einem Silbererze von Guadalcanal in Spanien erscheint nach den spätern Untersuchungen von BERZELIUS (*Lehrb.* 1836, 2, 168) zweifelhaft.

## Zusammensetzung des rohen Platinerzes

	BERZELIUS.				SVANBERG		
	a, a.	a, β.	b	c	d	e	f
Platin	78,94	78,58	86,50	81,30	86,16	84,34	55,44
Palladium	0,28	0,30	1,10	1,06	0,35	1,66	0,19
Rhodium	0,86	1,15	1,15	3,46	2,16	3,13	6,86
Iridium	4,97	2,85		1,46	1,09	2,58	27,79
Osmium				1,03	0,97	0,19	Spur
Eisen	11,04	12,98	8,32	5,31	8,08	7,52	4,11
Kupfer	0,70	5,20	0,45	0,74	0,40	Spur	3,30
Mangan					0,10	0,31	
Osmium-Iridium	1,96	2,80	1,40		1,91	1,56	
Sandkörner				0,60			
Kalk				0,12			
	98,75	97,86	98,92	98,08	101,17	100,29	

a. Von Nischno Tagilsk am Ural, durch sehr dunkelgraue Farbe ausgezeichnet. a. sind die nicht magnetischen Körner, β. die magnetischen, zum Theil sehr polarischen. — b. Von Goroblogadat am Ural, ganz unmagnetisch. — c. Von Barbaças, aus sehr großen Körnern bestehend. — Das Osmiumiridium ist den 3 Erzen in Gestalt von Körnern und Flittern beigemengt. Die Flitter sind zum Theil in die Körner des eigentlichen Platinerzes eingeschmolzen, und bleiben bei dessen Lösung in kochender Salpetersalzsäure zurück; ein Theil des Osmiums und Iridiums ist chemisch mit dem Platin vereinigt, und dieser wird beim Auflösen angegriffen. Der Verlust rührt zum Theil von verflüchtigtem Osmium her. BERZELIUS — d. Von Choco, durch den Magnet vom Eisenerz befreit. — e. Vom Pinto. Nach der Entfernung des Eisenerzes blieb ein Gemenge von vierlei Körnern: a. abgerundete, ziemlich glänzende, ins Bleigraue fallende Körner, von 17,88 spec. Gew.; diese wurden unter e analysirt. (β. kantige, weniger glänzende hellgraue Körner von 17,08 spec. Gew.; γ. rauhe, etwas gelbliche Körner mit schwarzen Punkten, von 14,24 spec. Gew.; δ. schwarze glänzende Körner von 7,99 spec. Gew.). — f. Sogenanntes Osmiumiridium aus Südamerika von 16,94 spec. Gew. SVANBERG (Pogg. 36, 491).

Analysen sibirischer Platinerze durch OSANN (Pogg. 8, 505; 13, 283; 14, 329; Kastn. Arch. 16, 129).

Nach VAUQUELIN kommt auch Blei im amerikanischen Platinerz vor, was ich bestätigt gefunden habe. WÖHLER bemerkte auch Silber im amerikanischen Platinerz und Körner von Goldsilber im sibirischen.

Analyse des Platinerzes und Darstellung des Platins, Palladiums, Rhodiums, Osmiums und Iridiums.

A. Nach VAUQUELIN, WOLLASTON u. Andern.

1. Man behandelt das durch den Magnet vom meisten Eisenerz befreite Platinerz mit kalter verdünnter Salpetersalzsäure, welche Gold, Quecksilber und etwas Eisen auszieht. — Digerirt man amerikanisches Platinerz auf dem Wasserbade viele Tage lang mit concentrirter Salzsäure unter Erneuerung derselben, so lange sie sich braun färbt, so erhält man eine Lösung von sehr viel Eisen, viel Mangan, wenig Blei, Kupfer, Quecksilber und Platin, und durch Schlämmen des Erzes mit Wasser ein weißes Pulver, von Chrom haltender Titansäure. Das so behandelte Erz lässt bei der nachherigen Behandlung mit Salpetersalzsäure bloß 2,6 Proc. unlöslichen Rückstand, aus glänzenden Schuppen und wenig schwarzem Pulver bestehend, während es ohne diese Behandlung 4,2 Proc. Rückstand liefert. Gm.

2. Die hierauf getrocknete Platina wird nach VAUQUELIN in einer Retorte mit der 4fachen Menge Salpetersalzsäure übergossen, welche  $\frac{1}{2}$  Salzsäure von 29° Bm. gegen  $\frac{1}{2}$  rauchender Salpetersäure von 44° Bm. enthält. Man erwärmt nach einiger Zeit gelinde, dann stärker zu Verjagung der überschüssigen Säure, bis die Masse beim Erkalten gesteht. (Bes-

ser ist es, mit BERZLIUS den Platinsand bloß mit Salzsäure zu übergießen, und die Salpetersäure nur nach und nach zuzufügen, weil sonst viel Chlor verloren geht). Man nimmt aus derselben das Lösliche durch Wasser hinweg. (Beim Lösen des Rückstandes in Wasser entwickelt sich oft Chlor, weil das gebildete Zweifachchlorpalladium hierbei zum Theil zersetzt wird, BERZLIUS). Den ungelöst bleibenden Theil behandelt man wiederholt auf dieselbe Weise mit entsprechenden Mengen von Salpetersalzsäure, bis diese sich nicht mehr braun färbt, wo ein schwarzes,  $\frac{1}{21}$ , des Ganzen betragendes Pulver (*OJ*) unaufgelöst bleibt. — Die bei diesen Destillationen übergehende saure Flüssigkeit (*Dest*) enthält nach LAUGIER (*Ann. Chim.* 89, 191) etwas Osmiumsäure.

3. Aus der salzsauren Auflösung von Platin, Palladium, Rhodium und etwas Iridium, von Eisen, Kupfer, Quecksilber und Blei, die so wenig als möglich Säure im Ueberschuß enthalten darf, wird entweder nach der neuern Methode von WOLLASTON durch Neutralisiren der etwa noch freien Säure und Hinzufügen von Cyanquecksilber das Palladium in, oft erst nach einiger Zeit erscheinenden, gelblichweißen Flocken von Cyanpalladium gefällt, welche ausgewaschen und geglüht *Palladium* liefern.

4. Oder die salzsaure Auflösung wird nach dem ältern Verfahren von WOLLASTON und nach dem Verfahren von VAUQUELIN, ohne vorherige Fällung des Palladiums, nachdem sie ungefähr mit so viel Wasser verdünnt ist, dass auf 10 Th. Wasser 1 concentrirte Auflösung kömmt, so gleich mit einer Lösung von Salmiak vermischt, wo sich der grösste Theil des Platins als Platinsalmiak niederschlägt. BERZLIUS empfiehlt, zuvor etwas Salpetersäure zuzufügen, damit sich kein Iridium dem Niederschlag beimische. CLOUD (*Schw.* 43, 316; auch *Gibb.* 72, 253) wendet eine in der Siedhitze gesättigte Salmiaklösung an, und trennt den Niederschlag schnell von der Flüssigkeit, ehe diese Rhodium- und Palladium-Salze absetzt.

5. Der gelbe Niederschlag, mit kaltem Wasser ausgewaschen, liefert durch Glühen *Platin*. Dieses reinigt CLOUD durch nochmaliges Auflösen in Salpetersalzsäure, Füllen durch Salmiak und Glühen des Niederschlags.

6. Aus der vom gelben Niederschlag getrennten Flüssigkeit (aus der man mit WOLLASTON durch Neutralisiren mit kohlensaurem Natron und Versetzen mit Eisenvitriol etwas Gold fällen kann) schlägt man sämtliche edle Metalle durch eine Eisenplatte, VAUQUELIN, oder durch eine Zinkplatte, WOLLASTON, als ein schwarzes Pulver (*Red*) nieder.

7. CLOUD cupellirt das so erhaltene schwarze Pulver (*Red*) mit der 4fachen Menge von Silber und einer zur Entfernung der unedlen Metalle hinreichenden Menge von Blei, walzt die aus Silber, Palladium, Platin, Rhodium, etwas Gold [und Iridium?] bestehende Legirung zu dünnen Blechen aus; behandelt diese wiederholt mit kochender Salpetersäure; fällt aus der Lösung das Silber durch Salzsäure, und dann nach dem Filtriren das *Palladium* durch Kali oder durch Cyanquecksilber; löst den ungelöst gebliebenen, aus Platin, Rhodium, Gold [und Iridium?] bestehenden Theil in Salpetersalzsäure, wobei das *Rhodium* [und Iridium?] zurückbleibt, und schlägt aus der Lösung das *Platin* durch Salmiak und das *Gold* durch Eisenvitriol nieder.

8. VAUQUELIN und WOLLASTON waschen das schwarze Pulver (*Red*) mit kaltem Wasser aus, kochen es dann mit Wasser, welches den durch Säureentziehung zugleich mitgefällten Chlorplatinsalmiak auflöst. Hiernach behandeln sie den Niederschlag mit kalter Salpetersäure, welche Eisen, Kupfer, Blei und wenig Palladium auszieht; dann mit kalter Salzsäure, welche ausser dem Eisen und Kupfer auch ein wenig Palladium, Platin und Rhodium aufnimmt, die nach VAUQUELIN's Vermuthung zum Theil bloß als Oxyde gefällt waren. Das nochmals mit Wasser ausgewaschene Pulver wird erhitzt, wobei sich nach VAUQUELIN Chlorkupfer, Kalomel, metallisches Quecksilber und eine schwarze, osmiumähnliche Materie entwickeln.

9. Nach WOLLASTON's älterem Verfahren, das Palladium darzustellen, wird das auf die angegebene Weise gereinigte Pulver (*Red*) mit einem



Gemische von Salzsäure und Salpeter behandelt, welche das sich bildende Chlorplatinalkium ungelöst lässt, und eine Lösung vorzüglich von Palladium und Rhodium liefert. Diese setzt beim Abdampfen Krystalle von Chlorpalladiumalkium ab, welche, durch ihre doppelte Farbe sich auszeichnend, von den übrigen Krystallen mechanisch getrennt werden, worauf man aus ihrer Lösung in Wasser durch Kalt das Palladiumoxydul fällt, welches ausgesüßt, und durch Glühen in *Palladium* verwandelt wird.

10. Ist das Palladium nach (7) abgeschieden, so kann man die übrige krystallisirte und unkrystallisirte Masse glühen, mit Wasser auswaschen, und dann in Salpetersalzsäure lösen. Wurde das Palladium nach (3) abgeschieden, so wird das Pulver (*Red*) ebenfalls in Salpetersalzsäure gelöst. Wollaston setzt dann, um das Rhodium zu scheiden, zu einer solchen Lösung Kochsalz, und erhält durch Abdampfen Chlorrhodiumnatrium, wenig Chlorplatinnatrium und Chlorpalladiumnatrium, nebst Einfachchlorkupfer und Aenderthalbchloreisen. Die 4 letztern Salze werden durch Reiben und Schütteln der Masse mit 84procentigem Weingeist hinweggenommen, während das Chlorrhodiumnatrium zurückbleibt. Aus der Auflösung dieses Salzes in Wasser wird das *Rhodium* durch einen Zinkstab in schwarzen metallischen Flocken gefällt, die durch Glühen weiß werden; oder man glüht das Salz heftig und zieht das Chlornatrium durch Wasser aus.

11. VAUQUELIN dagegen löst, um Palladium und Rhodium zu erhalten, das Pulver (*Red*), nach 8 gereinigt, in der oben (2) beschriebenen Salpetersalzsäure auf, wobei etwas Iridium als schwarzes Pulver ungelöst bleibt, wenn man die Behandlung mit dieser Säure nicht sehr oft wiederholt.

12. Er verdünnt die durch Abdampfen bis zur Syrupdicke von der überschüssigen Säure befreite salzsaure Lösung (11) von Platin, Palladium, Rhodium und etwas Iridium, und von Kupfer und Eisen mit 10 Th. Wasser, und fällt durch Salmiak den größten Theil des noch übrigen Platins als gelbes Doppelsalz, welches, wie oben (5) ausgewaschen und gegläht, *Platin* liefert.

13. Er dampft die vom Chlorplatinsalmiak getrennte Flüssigkeit und das Auswaschwasser desselben fast bis zur Trockne ab, und nimmt die Masse wieder in kaltem Wasser auf, welches eine pomeranzengelbe oder morgenrothe Verbindung von Platinsalmiak mit etwas Iridiumsalmiak zurücklässt, (welche durch Glühen und Behandeln mit Salpetersalzsäure in sich lösendes Platin und ungelöst bleibendes *Iridium* getrennt werden kann).

14. Hierauf verdünnt VAUQUELIN die kalte wässrige Lösung von (13) hinlänglich mit Wasser, mischt auch wohl noch etwas Salmiak hinzu, und fügt in kleinen Antheilen und unter beständigem Umrühren so lange Ammoniak hinzu, als sich noch rosenfarbene feine Schuppen von Chlorpalladium-Ammoniak niederschlagen. Diese wäscht er erst mit kaltem, dann mit heißem Wasser, und im Falle, dass durch zu viel Ammoniak etwas Eisenoxyd oder Rhodiumoxyd mitniedergefallen wäre, mit schwach salzgesäuertem Wasser aus, worauf er sie durch Glühen in *Palladium* verwandelt.

15. VAUQUELIN dampft dann die vom Palladiumsalze getrennte Flüssigkeit so weit ab, dass sie in der Kälte zu einer krystallischen Masse geseht. Es krystallisirt hierbei Chlorpalladiumsalmiak in gelbgrünen 4seitigen Säulen und Chlorrhodiumsalmiak in rubinrothen 6seitigen Säulen. Die übrige Mutterlauge, welche vorzüglich salzsaures Kupfer- und Eisen-Oxyd enthält, wird abgossen; die Krystalle werden in einem Porcellanmörser pulverisirt, und mit Weingeist von 36° Bm. in einem Gefäße unter häufigem Schütteln zusammengestellt. Der Weingeist wird nach 24 Stunden abgossen, und so lange mit neuem ersetzt, bis dieser sich nicht mehr gelbgrün färbt.

16. Den nach dem Auswaschen mit Weingeist übrig bleibenden Chlorrhodiumsalmiak löst VAUQUELIN, da er noch etwas Platinsalmiak enthalten könnte, in reinem oder schwach salzgesäuertem Wasser auf, welches das Platinsalz zurücklässt. Diese Auflösung, zur Trockne abgeraucht und gegläht, liefert das *Rhodium*.

17. Indem man aus der Salzsäure und Salpetersäure, die man zum Reinigen des schwarzen Pulvers (*Red*) anwendete, durch Eisen die von diesen Säuren aufgenommenen edlen Metalle fällt, kann man sie durch eine entsprechende Behandlung, wie bei dem Pulver (*Red*) (von 11 bis 18) angeführt ist, in Platin, Palladium, und Iridium zerlegen. VAUQUELIN.

18. Das schwarze Pulver (*OJ*) (2), welches nach VAUQUELIN vorzüglich Iridium und Osmium und außerdem Chromeisen, Titaneisen, Quarzsand, Spinell und Hyacinth hält, lässt sich durch Schlümmen in ein feines, reißbleiähnliches, reineres Pulver und in gröbere Körner trennen, welche mehr Chromeisen enthalten. VAUQUELIN. Das Pulver (*OJ*) wird nach VAUQUELIN mit der doppelten Menge Salpeter in einer Porcellanretorte, aus welcher eine Röhre in Kalkwasser leitet, so lange erhitzt, als sich Gas entwickelt. Anfangs bilden sich im Kalkwasser gelbe Flocken von osmiumsaurem Kalk, welche jedoch später durch übergehende salpetrige Säure wieder aufgelöst werden; auch zeigen sich in der Glasröhre anfangs Nadeln von Osmiumsäure, welche später ins Kalkwasser übergeht.

19. Die in der Retorte bleibende Masse liefert durch wiederholtes Auskochen mit Wasser eine rothbraune, nicht nach Osmiumsäure riechende, Auflösung, welche Iridium-, Osmium-, Titan- und Eisen-Oxyd, Alaunerde und etwas Chromoxyd in Verbindung mit Kali enthält. VAUQUELIN.

20. Das ausgewaschene Pulver wird mit concentrirter Salzsäure behandelt, welche sich durch Aufnahme vorzüglich von Iridium und Eisen dunkelgrün färbt. VAUQUELIN.

21. Das von der Behandlung mit Salzsäure übrige Pulver wird wieder mit 2 Th. Salpeter auf die eben angegebene Weise geschmolzen, dann wieder mit Wasser und dann mit Salzsäure behandelt, und dies Verfahren mit Salpeter, Wasser und Salzsäure wird so lange wiederholt, bis alles Pulver theils im Wasser, theils in der Salzsäure aufgelöst ist. Die Auflösung des letzten Restes wird noch durch Salpetersalzsäure befördert. Die Salzsäure färbt sich bei diesen spätern Behandlungen mehr blau als grün, da sie weniger Eisen vorfindet. VAUQUELIN.

(WOLLASTON glüht das Pulver (*OJ*), statt mit Salpeter in einer Retorte, mit 1 bis 1 1/4 Th. Kalihydrat 1 Stunde lang in einem Silbertiegel, und behandelt dann ebenfalls mit Wasser, dann mit Salzsäure, dann wieder mit Kalihydrat u. s. w.).

22. VAUQUELIN neutralisirt die in (19) und bei den weitern Behandlungen mit Wasser erhaltenen alkalischen Flüssigkeiten mit Salpetersäure, wobei sich grüne Flocken niederschlagen, welche aus Iridium-, Osmium-, Eisen-, Titan- und Chrom-Oxyd, Alaunerde und Kieselerde bestehen. Die überstehende Flüssigkeit enthält salpetersaures und chromsaures Kali und Osmiumsäure, welche durch Destillation in wässriger Gestalt abgeschieden werden kann.

23. Er löst die grünen Flocken in Salzsäure, vereinigt diese Lösung mit der salzsauren Flüssigkeit von (20), so wie mit den später auf dieselbe Weise erhaltenen, fügt etwas Salpetersäure hinzu, welche das Iridium auf die höchste Oxydationsstufe bringt, und dasselbe dadurch hindert, dass es nicht beim Erhitzen, mit Eisenoxyd, Titanoxyd und Kieselerde verbunden, zu Boden falle, und destillirt nun die Osmiumsäure durch länger fortgesetztes Kochen bei erkalteter Vorlage ab.

24. VAUQUELIN verdünnt die in der Retorte rückständige Flüssigkeit mit Wasser, und schlägt durch beinahe vollständige Neutralisation mit Ammoniak das Titanoxyd und einen Theil des Eisenoxyds nieder; hierauf filtrirt er die Lösung, dampft sie wieder ab und schlägt durch Salmiak Chloriridiumsalz in schwarzen, kleinen Krystallen nieder, welche durch Glühen, von anhängendem Chlorkalium durch Auswaschen zu befreiendes, Iridium liefern.

25. Die übrige Flüssigkeit übersättigt er nach der Verdünnung mit Wasser mit Ammoniak, welches das Eisenoxyd fällt und das Iridiumoxyd aufgelöst behält, und gewinnt aus diesen das Iridium durch Filtriren und Abdampfen der Flüssigkeit, Glühen des Restes und Auswaschen des anhängenden Chlorkaliums.

26. Die Salzsäure, Salpetersäure und Osmiumsäure haltende Flüssigkeit (Dest) von (2) wird nach LAUGIER (*Ann. Chim.* 89, 191; auch *Schw.* 19, 70), mit Kalkmilch nicht ganz neutralisirt, der Destillation bis zur Trockne unterworfen. Das so erhaltene Osmiumsäure haltende Destillat wird mit dem Osmiumsäure haltenden Kalkwasser von (16), und mit den Osmiumsäure haltenden destillirten Flüssigkeiten von (22) und (23) vermischt. Diese Mischung wird, wenn sie nicht schon genug Säure enthalten sollte, mit nicht zu viel Salzsäure versetzt und durch Zink zersetzt. (Bei zu viel Salzsäure löst sich die blaue Trübung wieder mit Purpurfarbe auf; bei zu wenig fällt nicht alles Osmium nieder, so dass die Flüssigkeit noch den Geruch nach Osmiumsäure behält, und das gefüllte Osmium legt sich wegen zu langsamer Blasenbildung an das Zink an VAUQUELIN.) Die zu Boden fallenden schwarzen Flocken von Osmium werden nach Abgiesen des salzsauren Zinkoxyds öfters mit wenig Schwefelsäure haltendem Wasser, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, bei gelinder Wärme getrocknet und in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. VAUQUELIN. — Mit dem Wasserstoffgas verflüchtigt sich viel Osmiumsäure. BERZELIUS.

### B. Nach BERZELIUS.

#### a. Ausführlicheres Verfahren, zur quantitativen Analyse geeignet (Pogg. 18, 553).

1. Man behandelt das von fremdartigen Körnern durch das Auslesen und durch den Magnet befreite Erz mit verdünnter Salzsäure, welche Eisenoxyd und metallisches Eisen auflöst.

2. Man erhitzt es dann in einer tubulirten Retorte, die mit einer abgekühlten Vorlage versehen ist, mit concentrirter Salzsäure, der man von Zeit zu Zeit concentrirte Salpetersäure zufügt, so oft die Wirkung nachlässt. Ein Ueberschuss der Salpetersäure ist zu vermeiden, weil diese das Chloriridium zersetzen, und beim Abdampfen die Abscheidung von Iridiumoxyd bewirken würde. Man erhitzt, bis der Rückstand in der Retorte Syrupdicke hat, und beim Erkalten gesteht, löst die Salzmasse in wenig heissem Wasser, und gießt die Lösung vorsichtig vom Ungelösten ab, übergießt dieses mit dem durch übergespritztes Chlorplatin gelblich gefärbten Destillate, und destillirt von Neuem, ohne zu kochen, wo man ein farbloses Destillat von verdünnter Osmiumsäure erhält. Sollte der Rückstand noch lösliche Theile halten, so wird er nochmals auf dieselbe Weise mit Salpetersalzsäure behandelt.

3. Das Destillat wird mit Ammoniak oder Kalk neutralisirt, in einer fast ganz damit gefüllten Flasche mit Hydrothiongas gesättigt, und verschlossen einige Tage zum Klären hingestellt, worauf man durch Decanthiren und Filtriren die wässrige Flüssigkeit vom Schwefel-Osmium trennt.

4. Die Metall-Lösung nebst dem noch Ungelösten (3) riecht oft nach Chlor, von der Zersetzung des Doppelt-Chlorpalladiums herrührend, und muss in diesem Falle so lange gekocht werden, bis unter Bildung von Einfach-Chlorpalladium aller Chlorgeruch verschwunden ist; sollte dabei durch Abscheidung von Palladiumoxyd Trübung eintreten, so ist dieses [in Salzsäure?] zu lösen. Hierauf filtrirt man die Lösung vom Ungelösten ab.

5. Das Filtrat (4) wird mit dem doppelten Maasse Weingeist von 0,833 spec. Gew. und dann so lange mit der gesättigten wässrigen Lösung von Chlorkalium versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht.

6. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag, aus Chlorplatin-Kalium, Chloriridium-Kalium und wenig Chlorrhodium-Kalium und Chlorpalladium-Kalium bestehend, wird mit 60procentigem Weingeist gewaschen, der etwas gesättigte wässrige Chlorkalium-Lösung enthält, bis das Filtrat nicht mehr durch Hydrothion gefällt wird.

7. Der Niederschlag (6) wird nach dem Trocknen mit gleich viel trocknem kohlensauren Natron innig gemengt, und nebst dem eingäschernten und mit kohlensaurem Natron gemengten Filter in einem Porcellan-tiegel sehr gelinde erhitzt, bis die Masse durch und durch schwarz ist und

zu schmelzen beginnt. Hierbei bleibt das Platin metallisch, das Iridium und Rhodium oxydirt, aber in einem nicht in Säuren löslichen Zustande, zurück. (Hätte man, statt mit Chlorkalium, mit Salmiak gefällt, so würden auch letztere 2 Metalle in regulinischem Zustande zurückbleiben, und sich nebst dem Platin in der Salpetersalzsäure lösen.) Man befreit die schwarze Masse durch verdünnte Salzsäure das dem Iridium- und Rhodium-Oxyd anhängende Alkali aus. (Hierbei löst die Salzsäure immer etwas Platin und Iridium, sofern das Iridiumoxyd den hierzu nöthigen Sauerstoff liefert. *BRAMANN (Pogg. 37, 408)*. Man wäscht auf einem Filter, trocknet, glüht (jedoch das Filter für sich, damit es nicht reducirend wirke), und wägt.

8. Man schmelzt das Geglühte mit der 6fachen Menge doppelschwefelsauren Kalis, löst die Masse in Wasser und behandelt das ungelöst Gebliebene wiederholt so lange auf dieselbe Weise mit doppelschwefelsaurem Kali und Wasser, als sie sich noch färben.

9. Die erhaltene Lösung, welche das Rhodiumoxyd hält, wird mit überschüssigem kohlen sauren Natron versetzt, abgedampft und im Platintiegel geglüht. Man löst die Masse in Wasser, wäscht das Rhodiumoxyd auf dem Filter aus, glüht es mit dem Filter und reducirt es in einem Strome von Wasserstoffgas. Das so erhaltene Rhodium hält oft etwas Palladium, welches durch Salpetersalzsäure ausgezogen, und aus dieser Lösung nach dem Neutralisiren durch Cyanquecksilber gefällt werden kann.

10. Das übrige Gemenge von Platin und Iridiumoxyd (8) wird mit sehr verdünnter Salpetersalzsäure digerirt, welche das meiste Platin auszieht, worauf man die Lösung decantirt.

11. Um dem niedergefallenen Iridiumoxyd den Rest des Platins zu entziehen, dampft man es mit concentrirter Salpetersalzsäure, die etwas Kochsalz hält (wodurch die Verwandlung von Doppelchlorplatin in Einfachchlorplatin beim Abdampfen gehindert wird) zur Trockne ab, löst die Masse in Wasser auf, und wäscht das Iridiumoxyd auf dem Filter zuerst mit schwacher Kochsalzlösung, zuletzt mit schwacher Salmiaklösung aus, weil es mit bloßem Wasser durch das Filter gehen würde.

12. Die durch's Filter gegangene Lösung (11) hält neben dem Platin etwas Iridiumoxyd, daher man sie mit kohlen saurem Natron zur Trockne abdampft und glüht, worauf man aus dem Rückstande durch Wasser die Salze, und durch Salpetersalzsäure das Platin auszieht, während das meiste Iridiumoxyd bleibt; das neben dem Platin gelöste Iridiumoxyd, welches sehr wenig beträgt, fällt, auf Zusatz von Ammoniak, in braunen, sehr wenig Platin haltenden, Flocken nieder.

13. Das unter (11) und (12) gewonnene Iridiumoxyd wird durch Glühen vom Salmiak befreit, und durch Wasserstoffgas reducirt.

14. Das weingeistige Filtrat (6) (welches Palladium, Rhodium, Eisen und Kupfer mit wenig Platin, Iridium und Mangan enthält) sättigt man in einer Flasche mit Hydrothiongas; man verschließt sie mit einem eingeriebenen Stöpsel, stellt sie, um die Fällung der Schwefelmetalle zu begünstigen, 12 Stunden an einen warmen Ort, und filtrirt. Man dampft das Filtrat, welches von Rhodium- oder Iridium-Sesquioxydul oft roth gefärbt erscheint, ab, fügt das hierbei noch niedersinkende Schwefelmetall zum übrigen, gießt die Flüssigkeit von demjenigen Schwefelmetall ab, welches sich als eine fettige übelriechende Masse an das Gefäß gesetzt hat, wäscht diese mit Wasser ab, löst sie in wässrigem Ammoniak, und dampft die Lösung im Platintiegel ab.

15. Man bringt in diesen Platintiegel auch das übrige, noch feuchte Schwefelmetall (Palladium, Rhodium, Iridium, Kupfer), röstet dasselbe, so lange es noch schweflige Säure entwickelt, und zieht die Masse mit concentrirter Salzsäure aus.

16. Die salzsaure Lösung von (15), Palladium und Kupfer haltend, läßt, mit Chlorkalium und Salpetersäure abgedampft, eine dunkle Salzmasse, aus welcher Weingeist von 0,833 spec. Gew. das freie Chlorkalium und das Chlorkupferkalium nur mit einer Spur von, durch Cyanquecksilber zu fällendem, Palladium löst, während das meiste Chlorpalladium-

kalium ungelöst bleibt. Dieses wird, nach dem Auswaschen auf einem Filter mit Weingeist, in Wasser gelöst, und durch Cyanquecksilber gefällt; das so erhaltene Cyanpalladium liefert beim Glühen metallisches Palladium.

17. Die gerösteten und mit Salzsäure ausgezogenen Schwefelmetalle (15) werden mit doppelschwefelsaurem Kali geschmolzen, mit Wasser ausgezogen, wieder mit doppelschwefelsaurem Kali geschmolzen u. s. f., bis sich das Wasser nicht mehr durch Aufnahme von Rhodiumoxyd färbt. Mit dieser Lösung, die, das meiste Rhodiumoxyd, oft neben etwas Palladiumoxydul hält, verfährt man nach (9).

18. Die durch zweifachschwefelsaures Kali erschöpfte Masse zerfällt bei der Behandlung mit Salpetersäure in wenig Platin, das sich löst, und in Iridium, das zurückbleibt.

19. Die Flüssigkeit, aus welcher die Schwefelmetalle niedergefallen waren (14), Eisen, wenig Iridium und Rhodium, und eine Spur Mangan haltend, wird, zur völligen Oxydation des Eisens mit Salpetersäure gekocht, und durch Ammoniak gefällt.

20. Der Niederschlag hält das Eisenoxyd nebst etwas Iridium- und Rhodium-Oxyd, und wenig Kieselerde (welche beim Auflösen dieser Oxyde in Salzsäure zurückbleibt). Er wird durch Wasserstoffgas reducirt, und mit Salzsäure, die man zuletzt erwärmt, vom Eisen befreit. Hier bleiben Iridium und Rhodium als ein eigenthümliches schwarzes Pulver, welches an der Luft bei geringer Hitze unter Feuerentwicklung decrepirt, und in verschlossenen Gefäßen, ohne Feuerentwicklung, Wasser ausgibt.

21. Man dampft die durch Ammoniak gefällte Flüssigkeit (19) mit so viel kohlensaurem Natron, als zur Zersetzung der Ammonialsalze nöthig ist, ab, glüht den Rückstand gelinde, zieht ihn mit Wasser aus, (nach zu starkem Glühen färbt sich das Wasser durch aufgelöste Oxyde gelb), dann mit Salzsäure, welche das Mangan aufnimmt, und fügt das rückständige Gemenge von Rhodium- und Iridium-Oxyd dem gerösteten und mit Salzsäure behandelten Schwefelmetall (15) hinzu, um nach (17) mit zweifachschwefelsaurem Kali geschmolzen zu werden.

22. Der in Salpetersäure unlösliche Theil des Platinerzes (4) besteht aus Körnern und Flittern von Osmium-Iridium von 15,78 spec. Gew., aus Sandkörnern und andern fremdartigen Körnern, und wenn man bei der Auflösung des Platinerzes zu viel Salpetersäure anwandte (3), auch noch aus Iridiumoxyd in Gestalt eines schwarzen, wie Kohle aussehenden Pulvers, welches durch's Filter zu gehen geneigt ist. Man zerstoßt ihn im Stahlmörser oder auf dem Ambos mit einem stählernen Hammer, reibt ihn dann im Steinmörser so fein als möglich, befreit das Pulver durch längeres Kochen mit Salzsäure von dem beim Zerstoßen beigemengten Eisen, mengt es nach dem Trocknen mit gleich viel Salpeter (bei mehr Salpeter oder bei Gegenwart brennbarer Stoffe steigt die Masse leicht über), erhitzt das Gemenge in einer Porcellanretorte anfangs gelinde, zuletzt bis zum heftigen Glühen, bis sich kein Gas mehr entwickelt, und leitet die Dämpfe der Osmiumsäure in eine tubulirte Vorlage, und von da durch ein Verbindungsrohr in eine Flasche, die verdünntes Ammoniak hält. (Fischer empfiehlt statt des Salpeters salpetersauren Kalk, der die Zersetzung des Osmiumiridiums leichter bewirke, so dass statt der Porcellanretorte eine geräumige Glasretorte anwendbar ist).

24. Man mischt die Masse mit Wasser, dass sich alles Salzige löst, schüttet das Gemenge in eine tubulirte Retorte, gießt die Lösung, nachdem sie sich geklärt hat, ab, übergießt den Rückstand in der Retorte wieder mit Wasser und decanthirt wieder. Filtriren ist zu vermeiden, weil das Papier die Osmiumsäure zersetzt.

25. Die decanthirten Flüssigkeiten, welche Kali in Verbindung mit Salpetersäure, Kieselsäure, Chromsäure, Osmiumsäure und wenig Iridiumsesquioxydul enthalten, werden mit Salzsäure destillirt (aber ohne förmliches Kochen, damit nichts überspritzt), wobei alle Osmiumsäure übergeht. [Das im Rückstande bleibende Iridium wird wohl noch nach (27) gewonnen?]

26. Das in der Retorte gebliebene, nicht in Wasser Lösliche (24) wird mit Salzsäure im Wasserbade destillirt, bis eine aus der Retorte genommene Probe keine Spur von Osmiumgeruch mehr zeigt. Das Destillat hält Osmiumsäure mit etwas Chlor.

27. a. Der Rückstand in der Retorte wird mit wenig Wasser behandelt, welches salzsaures Chromoxyd löst, und auf das Filter gebracht; das hier bleibende Chloriridiumkalium wird durch Auswaschen mit Weingeist von noch anhängendem salzsauren Chromoxyd befreit. (Die wässrige und weingeistige Lösung lässt beim Verdünnen mit Wasser und Erhitzen Titanoxyd fallen, dem Kieselerde und Zirkonerde beigemischt ist). Das Chloriridiumkalium wird mit kohlensaurem Natron in einer Porcellanretorte geglüht, um die sich etwa verflüchtigende Osmiumsäure aufzufangen; man behandelt den Rückstand mit Wasser, und befreit das ungelöst bleibende Iridiumoxyd durch kochende Salpetersalzsäure vom etwa beigemischten Platin und durch schmelzendes doppelschwefelsaures Kali vom Rhodium. Man reducirt das Iridiumoxyd, welches etwas Osmium hartnäckig zurückhält, durch einen Strom von Wasserstoffgas bei sehr gelinder Hitze, erhält es dann an der Luft so lange rothglühend, als sich noch Osmium oxydirt und verflüchtigt, reducirt wieder mit Wasserstoffgas und oxydirt wieder an der Luft, und entfernt dadurch das meiste Osmium. So wie man jedoch zu heftig glüht, vereinigen sich beide Metalle innig und schrumpfen zusammen, wodurch das Verbrennen des Osmiums gehindert wird. Auch kann man das reducirt Iridium in einem Strom vom Sauerstoffgas oder Chlorgas gelinde glühen, und das Gas in Ammoniak leiten, um das Osmium nicht zu verlieren.

β. Oder statt 26 u. 27: Statt das in Wasser Unlösliche mit Salzsäure zu behandeln, destillirt man es im Wasserbade mit überschüssiger Salpetersäure, bis eine aus der Retorte genommene Probe keinen Osmiumgeruch mehr zeigt. [Hierbei erhält man zwar auch nicht alles Osmium, aber viel mehr, als bei der ersten Weise; auch ist das Destillat frei von Chlor und Salpetersäure]. Die dunkelpurpurne salpetersaure Lösung lässt beim Abdampfen Salpeter und salpetersaures Iridoxydul. Der nicht in Salpetersäure lösliche Rückstand wird gewaschen und mit Salzsäure behandelt, welche eine grüne Masse bildet und bei fortgesetztem Erwärmen unter Entwicklung von Chlor fast Alles als *Anderthalbchlorid* zu einer gelbschwarzen Flüssigkeit löst. Wendet man statt der Salzsäure concentrirte Salpetersalzsäure an, so erhält man eine Lösung von *Zweifachchlorid*.

28. Bei der Destillation (25 und 26) hat sich ein Theil der Osmiumsäure für sich krystallisch sublimirt, der andre ist im übergegangenem Wasser gelöst. Das erste  $\frac{1}{4}$  des Destillats hält die meiste Säure; die letzten  $\frac{3}{4}$  sind arm daran und können durch überspritztes Chloriridium verunreinigt sein. Zur Darstellung des metallischen Osmiums aus der wässrigen Lösung dienen folgende 3 Weisen:

a. Man versetzt sie mit etwas Salzsäure und digerirt bei 40° in einer verschlossenen Flasche mit Quecksilber; die Flüssigkeit färbt sich allmählig bräunlich durch Bildung von Einfachchlorosmium, entfärbt sich aber bei mehr tägiger Digestion unter Zersetzung des Chlorosmiums, und Bildung eines Gemenges von Kalomel, pulverigem Osmiumamalgam und überschüssigem Quecksilber, welches etwas Amalgam gelöst enthält. Dieses Gemenge, nach dem Waschen und Trocknen in einer Retorte oder in einer erweiterten Glasröhre in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, lässt Osmium als schwarzes Pulver, oder als eine poröse Masse. — Ist die über dem Gemenge stehende Flüssigkeit noch etwas gefärbt und daher Osmium haltend, so wird sie mit Ammoniak versetzt, zur Trockne abgedampft und in einer Retorte geglüht; das durch den Wasserstoff des Ammoniaks reducirte Osmium bleibt zurück.

Oder β. Man übersättigt die Osmiumsäure mit Ammoniak, erwärmt das hellgelbe Gemisch in einer nicht ganz verschlossenen Flasche mehrere Stunden zwischen 40 und 60°, wobei es unter Stickgasentwicklung immer dunkler, zuletzt schwarzbraun und undurchsichtig wird, lässt es dann in einer Schale verdunsten, wobei das überschüssige Ammoniak entweicht,

und Osmiumsesquioxydulammoniak niederfällt, und wäscht dieses auf dem Filter mit Wasser. Sollte das Filtrat noch durch gelöstes Osmiumsesquioxydul braun oder gelb gefärbt sein, was eintritt, wenn die Flüssigkeit Salz- oder Salpeter-Säure hält, so schlägt man es durch Abdampfen mit Aetzkali nieder. Man löst das auf beide Weisen erhaltene Osmiumsesquioxydulammoniak in warmer concentrirter Salzsäure, dampft die Lösung nach dem Zusatz von wenig Salmiak zur Trockne ab, und glüht den Rückstand in einer Retorte, so lange sich noch Salzsäure, Stickgas und Salmiak entwickeln. So bleibt das Osmium als eine blaugraue metallglänzende Masse.

**b. Kürzeres Verfahren, für die Darstellung der 5 Metalle dienend.  
(Lehrbuch.)**

1 bis 4 wie bei a.

5. Das Filtrat (4) wird (ohne Weingeistzusatz) durch überschüssige gesättigte wässrige Chlorkaliumlösung gefällt.

6. Der Niederschlag wird mit der gesättigten Chlorkaliumlösung gewaschen, bis das Ablaufende durch Cyaneisenkalium nicht mehr blau gefärbt wird.

7. *Platin und Iridium.* Hierauf wird er getrocknet, mit der doppelten Menge kohlensauren Kalis innig gemengt und allmählig bis zum anfangenden Schmelzen der Masse erhitzt. Man zieht die Masse mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure aus, wäscht hierauf das Gemeng von Iridiumoxyd und Platin auf dem Filter mit Wasser und trocknet es. — 8 und 9 fällt weg.

10 bis 12. Hieraus zieht man zuerst das meiste Platin in reiner Gestalt durch schwach erwärmte verdünnte Salpetersalzsäure aus, darauf das übrige Platin durch concentrirte, unter Zusatz von Kochsalz, wie bei a, 11. Da aber letztere Lösung zugleich Iridium hält, so fällt man sie durch Chlorkalium, behandelt den Niederschlag, wie unter a, 7, mit kohlensaurem Kali, Wasser, Salzsäure und Wasser, und zieht aus dem Rückstande durch Salpetersalzsäure das reine Platin. — Man fällt die erhaltenen reinen Platinlösungen, welche pomeranzengelb (nicht durch Iridiumgehalt braun gefärbt) erscheinen müssen, durch Salmiaklösung, und erhitzt den gefällten Chlorplatinsalmiak nach dem Trocknen allmählig bis zum gelinden Glühen (bei zu raschem Erhitzen verflüchtigt sich mit dem Salmiak etwas Chlorplatin). So bleibt reines *Platin*. Die durch Salmiak gefällte Flüssigkeit hält noch etwas Platin; beim Auflösen von Salmiak darin fällt das meiste als Chlorplatinsalmiak nieder; alles Platin erhält man durch Abdampfen der Flüssigkeit zur Trockne und Glühen des Rückstandes.

13. Das unter (10—12) erhaltene Iridiumoxyd wird durch Wasserstoffgas zu *Iridium* reducirt.

14 bis 16. *Palladium.* Die Flüssigkeit, aus welcher durch Chlorkalium das Chlorplatinkalium und Chloriridiumkalium gefällt wurde (5) nebst dem Waschwasser (6) hält das Palladium, Rhodium, Kupfer und Eisen, nebst noch etwas Platin und Iridium. Man säuert sie mit Salzsäure an, und fällt daraus durch eine Eisen- oder Zink-Platte die edeln Metalle nebst dem Kupfer. Man digerirt den Niederschlag mit Salzsäure, wäscht ihn gut mit Wasser, löst ihn in Salpetersalzsäure, neutralisirt die Lösung möglichst genau mit kohlensaurem Natron, fällt sie durch Cyanquecksilber, wäscht das gefällte Cyanpalladium, welches durch etwas Kupfer grünlich gefärbt ist, mit Wasser, glüht es, löst das bleibende, Kupfer haltende Palladium in Salpetersalzsäure, fügt dazu  $1\frac{1}{2}$ mal so viel Chlorkalium, als das Palladium betrug, dampft die Lösung, zuletzt unter Zusatz von etwas Salpetersalzsäure, zur Trockne ab, pulvert das zurückbleibende dunkelrothe Zweifach-Chlorpalladkalium, wäscht es mit Weingeist, welcher das Chlorkupferkalium auszieht, und glüht es dann in einem Porcellantiegel entweder für sich heftiger, oder unter Zusatz von Salmiak gelinder. So bleibt das *Palladium*.

17 bis 20. *Rhodium*. Die durch das Cyanquecksilber gefüllte Flüssigkeit nebst Waschwasser (14—16), Rhodium, Kupfer, nebst wenig Platin und Iridium, so wie Quecksilber haltend, wird zur Verjagung der Blausäure mit etwas Salzsäure zur Trockne abgedampft. — a. Entweder zieht man den feingepulverten trocknen Rückstand mit Weingeist von 0,837 spec. Gew. aus, welcher das Chlorplatinatnatrium, Chlorkupfernatnatrium und Chlorquecksilbernatrium [und auch das Chloriridnatrium?] löst, und das Chlorrhodiumnatrium als dunkelrothes Pulver lässt, welches nach hinreichendem Auswaschen mit Weingeist entweder für sich heftig, oder in einem Strom von Wasserstoffgas gelinde geglüht wird, worauf man das als weisse, zusammenhängende Masse bleibende *Rhodium* durch Wasser vom Chlornatrium befreit. — Oder β. Man mengt den trocknen Rückstand mit der 1½fachen Menge kohlen-sauren Kalis, glüht, zieht durch Wasser die Kalisalze, durch Salzsäure das Kupferoxyd aus, mengt den Rückstand mit der 5fachen Menge zweifach-schwefelsauren Kalis, erhält die Masse im bedeckten Tiegel so lange im glühenden Flusse, bis sie Neigung zum Erstarren zeigt, kocht die Masse mit Wasser aus, und behandelt das Ungelöste wiederholt so lange mit zweifach-schwefelsaurem Kali und Wasser, als sich das Kalisalz beim Schmelzen noch färbt. Die so erhaltenen sauren Rhodiumlösungen, mit überschüssigem kohlen-sauren Kali abgedampft und geglüht, lassen nach dem Waschen mit Wasser Rhodiumoxyd, welches, heftig für sich, oder gelinde mit Wasserstoffgas geglüht, das *Rhodium* lässt.

23 bis 26. *Iridium und Osmium*. Wie bei (a, 23—26).

27. *Iridium*. Der nach der Destillation mit Salzsäure bleibende Rückstand 25 [und der von 24?] wird so weit mit Wasser verdünnt, dass die Flüssigkeit durchs Filter geht. Das auf demselben Bleibende wird so lange mit 60procentigem Weingeist gewaschen, als er sich grün färbt. a. Das Filtrat nebst dem zum Waschen angewandten Weingeist (Titan, Chrom, Eisen und wenig Iridium haltend) wird zum Verjagen des Weingeists abgedampft, mit Wasser verdünnt und gekocht, wodurch Titansäure gefällt wird, worauf man nach dem Filtriren das Iridium durch Zink fällt. — b. Die mit Weingeist gewaschene Masse tritt an kochendes Wasser das Chloriridkalium ab. Man dampft das Filtrat zur Trockne ab, mengt den Rückstand innig mit der doppelten Menge kohlen-sauren Kalis, glüht im Silbertiegel bis zum anfängenden Schmelzen (im Platintiegel kann sich, ehe die Zersetzung durch das Kali eintritt, Chloriridplatin bilden), zieht durch Wasser das Chlorkalium und kohlen-saure Kali aus, wäscht das Iridsesquioxydul, welches noch Osmium, Rhodium, Platin und vielleicht auch Palladium enthält, auf dem Filter mit Wasser, welches etwas Salmiak hält (bei Anwendung reinen Wassers geht das Sesquioxydul leicht durch's Filter), befreit es durch Salpetersalzsäure vom Platin, durch öfteres Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali und Ausziehen mit Wasser vom Rhodium und Palladium, wäscht das Iridoxyd zuletzt mit kochendem Wasser, und reducirt daraus das Iridium durch heftiges Glühen für sich, oder durch gelinderes in einem Strom von Wasserstoffgas.

(Arbeitet man mit den reineren Körnern des Osmiumiridiums, welche weiss und stark glänzend, von 18,644 spec. Gew. und viel reicher an Osmium sind, und bei welchen die Verunreinigung mit fremden Metallen nicht statt findet, so destillirt man die mit Salpeter geglühte Masse im Wasserbade mit überschüssiger Salpetersäure, wobei die Osmiumsäure übergeht, verdünnt den Rückstand in der Retorte mit Wasser, filtrirt, dampft das blaspurpurne Filtrat, welches Salpeter und wenig salpetersaures Iridoxyd hält, zur Verjagung der überschüssigen Säure ab, wobei sie sich dunkelgrün färbt und bei geringem Erwärmen das Iridoxyd absetzt. — Das meiste Iridoxyd bleibt auf dem Filter; man digerirt es, nach völligem Auswaschen mit Wasser, mit concentrirter Salzsäure, welche sich unter (von zurückgehaltener Salpetersäure herrührender) Chlorentwicklung anfänglich grün, dann in der Siedhitze allmählig braun färbt, filtrirt, wäscht den Rückstand gut aus, und schlägt aus dem Filtrate durch Salmiak Chloriridsalmiak als schwarzes Kryallpulver nieder. Die darüber stehende,



noch Einfachehloriridammonium haltende Flüssigkeit lässt dieses beim Abdampfen zur Trockne zurück. Aus beiden Doppelsalzen erhält man durch Glühen das Iridium. — Das nicht in Salzsäure Lösliche besteht aus unzersetztem Osmiumiridium, unlöslichem Iridoxyd und, von der Porcellanretorte herrührender, Kieselerde. Nachdem letztere durch Kochen mit wässrigem kohlensauren Kali ausgezogen ist, pulvert man den Rückstand, schmelzt ihn wieder in der Retorte mit Salpeter und verfäbrt auf dieselbe Weise.) 28. *Osmium*. Wie a, 28.

C. Nach Fr. DÖBEREINER und Fr. WEISS (Ann. Pharm. 14, 17 u. 251).

1. Man erhitzt das Platinern in der Retorte sogleich mit der erforderlichen Menge Salpetersäure und fügt die concentrirte Salzsäure nur nach und nach hinzu. Sobald die zugefügte Salzsäure zersetzt ist, fängt die Flüssigkeit zu stossen an, ein Zeichen, dass wieder Salzsäure zuzufügen ist.

2. Das hierbei erhaltene Destillat wird durch wiederholte Rectification vom Uebergespritzten befreit, hierauf mit Kali oder Kalk heinahe neutralisirt, und mit ameisensaurem Kali bis zum Sieden erhitzt. Das Osmium fällt unter Kohlensäureentwicklung als blaues Pulver nieder.

3. Man filtrirt die Platinerzlösung (1) vom Ungelösten ab, wäscht aus, mischt das Durchgelaufene [etwa nachdem durch Abdampfen die überschüssige Säure verjagt und der Rückstand wieder in Wasser gelöst ist?] an einem dunkeln Orte in der Kälte so lange mit Kalkmilch, bis die Flüssigkeit fast neutral ist, setzt dann noch Kalkwasser in grossem Ueberschusse hinzu, filtrirt möglichst schnell und wäscht das Filter mit kaltem Kalkwasser. Alles möglichst im Dunkeln, nur bei Kerzenlicht. Die übrigen Metalloxyde werden (wie HERSCHEL zeigte) durch den Kalk gefällt, das Platinoxyd nicht, falls nicht Licht einwirkt.

4. Man säuert das Filtrat, welches alles Platin nebst etwas Palladium hält, sogleich schwach mit Salzsäure an, wobei die durch etwa einwirkendes Licht hervorgebrachte Trübung verschwindet, und fällt es an einem warmen Orte durch Zink, bis es entfärbt ist, giesst die Flüssigkeit ab, befreit das Zink mittelst Feder und Salzsäure vom anhängenden Platin, wäscht das Platin in dem Gefässe, in dem es gefällt wurde, mit verdünnter Salzsäure, dann mit kochendem Wasser, und zuletzt mit chlorfreier Salpetersäure, welche das Palladium anzieht. So bleibt das Platin in Gestalt von Platinmohr.

5. Aus der salpetersauren Lösung (4) fällt man das *Palladium*, nach fast gänzlicher Neutralisation mit kohlensaurem Natron, durch Cyanquecksilber.

6. Das mit den 3 Flüssigkeiten gewaschene Platin (4) befindet sich in dem Zustande des Platinmohrs. Um es von der beigemengten Kohle des Zinks zu befreien, glüht man es, und zwar im bedeckten Tiegel, um durch das Vorrstehen keinen Verlust zu erleiden.

7. Den durch Kalk erhaltenen Niederschlag (3) löst man noch feucht in Salzsäure; die Lösung, durch kohlensaures Natron fast ganz neutralisirt, wird durch Cyanquecksilber gefällt, worauf man filtrirt.

8. Der aus Cyanpalladium und Cyankupfer bestehende Niederschlag (7) wird mit dem unter (5) erhaltenen auf demselben Filter gewaschen, hierauf gegläht und in Salpetersäure gelöst. Man filtrirt die Lösung von etwa vorhandener Kohle ab, neutralisirt sie beinahe ganz durch kohlensaures Natron, und erhitzt sie in einem geräumigen Gefässe mit ameisensaurem Kali und etwas Essigsäure, indem man so lange ameisensaures Kali zufügt, als dieses noch Aufbrausen von Kohlensäure veranlasst. Das *Palladium* scheidet sich in großen glänzenden Blättern aus, während das Kupfer gelöst bleibt.

9. Die vom Cyanpalladium abfiltrirte Flüssigkeit (7) nebst dem Waschwasser wird mit Salmiak zur Trockne abgedampft. Man zieht den gepulverten Rückstand wiederholt mit Weingeist von 0,833 spec. Gew. aus:

dieser löst so lange keinen Chlorrhodiumsalzmiak und Chloriridsalziak, als noch Chloreisen vorhanden ist. Die weingeistige Lösung hält, außer Cyanquecksilber, Aenderthalbchlorcisen und Spuren von Chlorkupfer.

10. Man glüht den mit Weingeist gewaschenen Rückstand, zieht das etwa noch vorhandene Eisen durch Salzsäure aus, und scheidet dann das Rhodium vom Iridium durch Schmelzen mit zweifachschwefelsaurem Kali nach dem Verfahren von BRAZILIUS (III, 700, Nr. 17).

11. Den in Salpetersalzsäure unlöslichen Theil des Platinerzes (8) behandelt man mit Ammoniak, welches Chlorsilber ausziehen kann. (Für die weitere Behandlung des Osmiumiridiums ist kein besonderes Verfahren angegeben; aber auch hier würde sich zur Reduction des Osmiums das ameisensaure Kali eignen.)

*Vorschriften, bei denen es vorzüglich auf die Gewinnung des Platins abgesehen ist.*

a. *DESCORIUS* (*Mem. d'Arcueil*; auch *Gilb.* 27, 231) trägt in 4 Th. schmelzendes Zink nach und nach 1 Th. Platinerz, bedeckt den Tiegel, gibt durch Aufsetzen eines hohen Domes starkes Windofenfeuer, nimmt den Tiegel nach  $\frac{1}{2}$  Stunde heraus, zerstöst nach dem Erkalten die grauweiße, etwas körnige Legirung zu einem feinen Pulver, und zieht aus ihr das Zink durch, mit der dreifachen Wassermenge verdünntes, Vitriolöl, welches man zuletzt in der Hitze einwirken lässt. Wenn die verdünnte Schwefelsäure keine Wirkung mehr äußert, so setzt er noch Salpetersäure hinzu; und endlich lässt er etwa noch erhitztes Vitriolöl einwirken, welche aber neben Zink auch ein wenig Platin und Palladium lösen. Der so vom Zink befreite, gewaschene und getrocknete, feinpulverige Rückstand zeigt beim Erhitzen ein feuriges Zischen, aber nicht mehr nach dem Waschen mit Salzsäure. Er bedarf nach dem Waschen zur Lösung bloß einer 4fach so großen Menge concentrirter Salpetersalzsäure, (aus 1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Salzsäure zusammengesetzt), als man Platinerz angewandt. Es ist am besten, erst alle Salpetersäure darauf zu gießen und dann allmählig die Salzsäure zuzufügen. Die Lösung wird vom schwarzen Pulver (Osmiumiridium) decanthirt, zur Trockne abgedampft, in Wasser gelöst, wobei fast alles Gold metallisch zurückbleibt, mit Cyanquecksilber versetzt, welches das Cyanpalladium fällt, filtrirt, und mit kalifreiem kohlensauren Natron nicht im Ueberschuss versetzt, welches das Eisenoxyd fällt, während das sich bildende, gelöst bleibende, Chlorplatinatium nicht zersetzt wird. Der Eisenniederschlag wird durch Filtriren oder besser durch Decanthiren von der Platinlösung getrennt, und völlig ausgewaschen. Sollte er Platin enthalten, so wird dieses aus der Lösung in Salzsäure durch Salmiak gefällt. Die Flüssigkeit, welche das Chlorplatinatium hält, und einen schwachen Säureüberschuss enthalten und weder zu concentrirt, noch zu verdünnt sein muss, wird mit so viel kohlensaurem Natron versetzt, dass sie schwach alkalisch reagirt, dann einige Zeit, am besten bei 50 bis 60°, der Luft dargeboten, wobei sie das Iridium als grünen Niederschlag absetzt, von welchem die Flüssigkeit abfiltrirt wird. Diese, nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt, lässt beim Zusatz von Salmiak fast reinen Platinsalmiak fallen, der mit wenig Wasser gewaschen wird. (Aus der übrigen Flüssigkeit wird das darin enthaltene wenige Platin und Iridium durch Schwefelleber gefällt.) Da beim Glühen des Chlorplatinsalmiaks viel Platin mechanisch fortgerissen wird, ist es gut, ihn nach völligem Trocknen in einer irdenen Retorte zu glühen. Der Platinschwamm wird mit Wasser, dann mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, dann mit Wasser gewaschen, hierauf wieder in Salpetersalzsäure gelöst und durch Salmiak gefällt. Der so erhaltene Chlorplatinsalmiak liefert beim Glühen völlig reines Platin.

b. *RUDOLPH* (*Schw.* 24, 439) schmelzt das Erz mit Blei zusammen, dann mit Schwefel u. s. w.

*Besondere Vorschriften für die Bearbeitung des in Salpetersäure unlöslichen Rückstandes (Osmiumiridiums).*

a. Nach WöHLER (Pogg. 31, 161; auch Ann. Pharm. 9, 149; — ferner Jahresber. 15, 147).

1. Man braucht den Rückstand nicht zu pulvern, doch kann man die gröberen Körner von Osmiumiridium auslesen. Durch Ammoniak entzieht man dem Rückstande das beigemengte Chlorsilber, welches wenigstens bei der Bearbeitung des amerikanischen Platinerzes entsteht. Nach dem Trocknen mengt man den Rückstand genau mit gleich viel verknistertem Kochsalz, und erhitzt das Gemenge in einer weiten, langen Glasröhre zum schwachen Glühen. Durch die eine Oeffnung der Röhre wird ungetrocknetes Chlorgas langsam eingeleitet; die andre mündet in eine leere Vorlage, aus deren Tubus das unverbunden gebliebene Chlorgas nebst dem Dämpfen von Osmiumsäure mittelst einer Scheukelröhre in wässriges Ammoniak geleitet wird. Hierbei entsteht Zweifachchloriridnatrium und Zweifachchlorosmiumnatrium, während das Titaneisen unverändert bleibt. Das Osmiumsalz zersetzt sich durch die Feuchtigkeit des Chlorgases in Salzsäure und Osmiumsäure, welche sich verflüchtigen, und in Osmium und Chlornatrium, welche zurückbleiben, und mit welchen das Chlor von Neuem Zweifachchlorosmiumnatrium bildet, welches dann wieder zersetzt wird u. s. w., so dass sich endlich das meiste Osmium als Osmiumsäure verflüchtigt, während sich ein kleiner Theil im kälteren Ende der Röhre als grünes oder rothes Chlorosmium sublimirt. Bei allmäliger Chlorentwicklung wird das Chlor völlig absorhirt, und wenn nach einigen Stunden Blasen desselben ins Ammoniak gelangen, so ist der Process beendigt. (Bei zu rascher Chlorentwicklung bildete sich in einem von JOSEPH (J. pr. Chem. 4, 371) angestellten Versuche Chlorstickstoff, daher er statt des wässrigen Ammoniaks kohlensaures Natron empfiehlt; BERZELIUS empfiehlt wässriges Kali.

2. Die durch Osmiumsäure gelb gefärbte ammoniakalische Flüssigkeit, mit Salmiak und kohlensaurem Natron zur Trockne abgedampft, hierauf in einer Retorte schwach geglüht und mit Wasser ausgezogen, lässt das Osmium als schwarzes Pulver. Eben so kann man die in der Vorlage sublimirte Osmiumsäure in wässrigem Ammoniak lösen, und eben so behandeln, wenn man es nicht vorzieht, die Säure als solche aufzubewahren, zu welchem Zwecke man die verkorkte Vorlage bis zum Schmelzen der Säure gelinde erwärmt und diese in eine gut verschließbare Flasche oder in eine zuzuschmelzende Glasröhre gießt; doch mit der größten Vorsicht, wegen der schädlichen Wirkung der verdampfenden Osmiumsäure auf Augen und Respirationswerkzeuge.

3. Man stellt die Röhre (1) mit dem schwach zugesammengesinterten Inhalte in Wasser, gießt die tief braunrothe wässrige Lösung, welche wegen des durch's Wasser zersetzten Chlorosmiums nach Osmiumsäure riecht, vom Ungelösten ab, und destillirt sie zur Hälfte, um die Osmiumsäure zu verflüchtigen, welche vom wässrigen Ammoniak in der Vorlage aufgenommen und wie bei (2) reducirt wird.

4. Man filtrirt die in der Retorte rückständige Flüssigkeit (3), und dampft das Filtrat, welches Zweifachchloriridnatrium und weder Palladium noch Rhodium enthält, unter allmäligem Zusatz von kohlensaurem Natron ab, wobei ein anfangs brauner, dann braunschwarzer Niederschlag entsteht, dampft Alles zur Trockne ab, glüht die schwarze Masse gelinde im heftigen Tiegel, zieht sie dann mit heißem Wasser aus, welches Chlornatrium, kohlensaures Natron und wenig chromsaures aufnimmt, und wäscht und trocknet das ungelöst bleibende schwarze, pulverige Iridiumsaequidul, welches noch viel Natron nebst etwas Eisen, Osmium und Platin enthält. Man reducirt dasselbe durch Wasserstoffgas, zur Sicherheit in der Hitze (wiewohl die Reduction auch schon in der Kälte unter Feuerentwicklung erfolgt), und befreit das Iridium durch Wasser vom Natron, durch concentrirte Salzsäure vom Eisen, dann durch Salpetersäure

vom Platin. Hierauf preßt man das Iridium mit dem Filter zwischen viel Papier in einer Schraubenpresse fest zu einem Kuchen zusammen, und glüht ihn nach dem Trocknen in heftigem Essensfeuer; so bleibt das Iridium als eine graue, ziemlich feste, polirturfähige Masse.

5. Der nicht in Wasser lösliche Rückstand (3) wiegt um 25 bis 30 Proc. weniger, als das angewandte (unreine) Osmiumiridium. Es ist ihm etwas metallisches Osmium beigemengt, von der Zersetzung des Chlorosmiums durch das Wasser herrührend. Man mengt ihn nochmals mit Kochsalz, welches nur die Hälfte seines Gewichts zu betragen braucht, behandelt ihn mit Chlor u. s. w., wodurch er noch 5 bis 7 Proc. an Osmium, Iridium und Eisen verliert.

BERZELIUS erklärt diese Behandlungswelse des Osmiumiridiums für die leichteste und vortheilhafteste.

b. Nach PEARSON (*Ann. Chim. Phys.* 55, 210; auch *J. pr. Chem.* 2, 473).

1. Man trägt das Gemenge von 1 Th. Osmiumiridium, 2 trockenem kohlensauren Natron und 3 Schwefel in einen glühenden irdenen Tiegel, den man bedeckt einige Minuten lang bis zum Weißglühen erhitzt, und hierauf aus dem Feuer nimmt, und nach dem Erkalten zerschlägt. Es finden sich darin 3 Schichten: Unten ein metallglänzendes krystallisches Gemisch von Schwefelmetallen, auch Schwefelnatrium haltend; — in der Mitte reines Schwefelnatrium, worin einige Krystalle der untern Masse zerstreut sind; — zu oberst eine bräunliche Rinde von kiesel-saurem [auch wohl titansaurem?] Natron.

2. Man behandelt die 2 untern Schichten zusammen mit Wasser, trennt das Unlösliche vom Gelösten durch Subsidiiren und Decanthiren, und wäscht auf dieselbe Weise mit Wasser. Das Wasser hält vorzüglich Schwefelnatrium gelöst, (aber auch viel Schwefeliridnatrium und Schwefelosmiumnatrium mit dunkelgrasgrüner Farbe, durch Säure mit grüner Farbe färbbar. FR. WEISS u. FR. DÖBEREINER [*Ann. Pharm.* 14, 16].)

3. Das Ungelöste ist Schwefeliridium, Schwefelosmium, Schwefel-eisen und etwa auch Schwefelplatin. Man zieht daraus durch verdünnte Salzsäure das Eisen, wäscht und trocknet den reißbleiartigen, aus Schwefelirid und Schwefelosmium bestehenden, Rückstand, und erhitzt ihn, mit der dreifachen Menge schwefelsauren Quecksilberoxyds gemengt, in einer, mit Vorstoß und Vorlage versehenen, irdenen Retorte bis zum starken Rothglühen, wobei sich viel schweflige Säure entwickelt.

4. Im Retortenbalse befindet sich eine Verbindung von Osmiumoxyd mit Quecksilber [oxyd?]; man erhitzt sie gelinde in einer schwach geneigten Glasröhre, während Wasserstoffgas hindurch geleitet wird; so bleibt, unter Verdüchtigung des Quecksilbers, metallisches Osmium.

5. Im Vorstoß befindet sich eine blaue Flüssigkeit, Osmium, Schwefel und Sauerstoff haltend. Durch Behandeln mit Wasser verwandelt sie sich in ein blaues Pulver, welches gewaschen, getrocknet und, wie bei (4), durch Wasserstoffgas zu Osmium reducirt wird, wobei sich Wasser und Hydrothion entwickelt.

6. In der Retorte ist das Iridoxyd geblieben, welches durch Wasserstoffgas in der Hitze zu Metall reducirt wird. Das selten beigemischte Osmium lässt sich dem Iridoxyd durch Schmelzen mit Kalihydrat im Silber-tiegel und Auswaschen mit Wasser, welches osmiumsaures Kali aufnimmt, entziehen.

(Durch Glühen mit Fünffachschwefelnatrium wird das Osmiumiridium fast völlig aufgeschlossen, so dass es nach dem Auswaschen mit Wasser beim Glühen mit 1 Th. kohlensaurem Kali und 2 Salpeter fast ganz oxydirt wird, und dann mit Wasser, mit verdünnter Salpetersäure und endlich mit Salzsäure behandelt werden kann. FR. WEISS u. FR. DÖBEREINER.) — vgl. FELLEBERG (*Pogg.* 41, 210; 44, 220).

## c. Nach FREMY (Compt. rend. 18, 144).

Man glüht das Osmiumiridium mit der dreifachen Menge Salpeter in einem Tiegel, wobei nach FREMY nur wenig Osmium verflüchtigt wird, gießt nach Istündigem Glühen die geschmolzene Masse auf eine Platte aus, unter Bedeckung des Gesichtes, um es vor den Dämpfen der Osmiumsäure zu schützen, destillirt den in Wasser löslichen Theil mit Salpetersäure, und fängt die Osmiumsäure in wässrigem Kali auf. Nachdem aus dem Rückstande in der Retorte durch Wasser der Salpeter gezogen wurde, wird das zurückbleibende Iridoxyd in Salzsäure gelöst. Bei Zusatz von Salmiak zum Filtrat fällt rother Zweifachchloriridsalmiak nieder, mit Zweifachchlorosmiumsalmiak gemischt. Beim Durchleiten von schwefelwasserstoffhaltigem Gas durch den in Wasser vertheilten Niederschlag wird bloß das Iridsalz in ein sich lösendes Salz verwandelt, welches aus der Salmiaklösung in großen braunen Säulen anschiesst, aus welchen durch Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas metallisches Irid erhalten wird.

*Schmiedbarmachung des Platins.*

Das beim Glühen des Platinsalmiaks und ähnlicher Verbindungen zurückbleibende Platin erscheint als eine matt graue, weiche, schwammige Masse. Um diesen Platinschwamm in zusammenhängendes Platin zu verwandeln, muss er entweder zusammengeschmolzen oder zusammengeschweisft werden. Da zur Schmelzung des Platins für sich die Hitze des Knullgas- oder MANCEY'schen Gebläses nöthig ist, so wird sie nur höchst selten im Großen ausgeführt. — Rhedem schmolz JEANET 3 Th. Platinerz mit 6 Th. arseniger Säure und 2 Pottasche zusammen, wobei sich die unedlen Metalle verschlackten, glühte die gegossenen Platten von Arsenplatin unter der Muffel, bis das Arsen verbrannt war, und schmiedete die zurückbleibende, durch den Arsenverlust porös gewordene, Masse zusammen; doch scheinen hierbei kleine Mengen von Arsen zurückgeblieben zu sein. — Eben so empfahl PELLETIER zu diesem Zwecke den Zusatz von wenig Phosphor und MUSSIN-PUSCHKIN verband das Platin mit Quecksilber, und glühte das Amalgam unter fortdauernder Compression. In neuerer Zeit sind diese Verfahrungsweisen durch die von WOLLASTON, bei welcher das Platin für sich zusammengeschweisft wird, verdrängt.

## a. WOLLASTON'S Verfahren (Phil. Transact. 1829, 1; auch Schw. 57, 69; auch Pogg. 16, 158).

Der anzuwendende Chlorplatinsalmiak muss möglichst frei von Chloriridsalmiak sein. Man wäscht ihn gut mit kaltem Wasser, presst ihn stark aus, und erhitzt ihn nach dem Trocknen gelinde im Graphittiegel, nicht stärker, als eben zur Verjagung des Salmiaks erforderlich ist, damit der Platinschwamm in einem nicht zusammengesinterten, sondern möglichst lockeren Zustande zurückbleibe. Man reibt ihn zwischen den Händen auf die sanfteste Art zu Pulver, beutelt ihn durch Leinwand, zerreibt die darin bleibenden gröberen Theile in einer hölzernen Schale mit hölzernem Pistill, und nicht mit einem härteren Körper, durch welchen das Platin Metallglanz erhalten und dann nicht mehr so gut zusammenschweißen würde. Zuletzt reibt man mit Wasser und trennt durch Schlämmen die feinem Theile von den gröbern. Endlich wird sämtliches feinere Pulver mit Wasser zu einem gleichförmigen Brei gemengt und in einem Messingcylinder gepresst. Dieser ist  $6\frac{1}{2}$  Zoll hoch, hat oben 1,12 Zoll im Durchmesser, und unten 1,23 Zoll; sein unteres weiteres Ende ist durch einen Stahlstößel, welcher  $\frac{1}{4}$  Zoll hineingeht und mit Fließpapier umwickelt ist, wodurch das Abfließen des Wassers begünstigt wird, genau verschlossen. Man streicht das Innere des Cylinders mit Speck aus, stellt denselben in ein mit Wasser gefülltes Gefäß, füllt ihn selbst mit Wasser und hierauf völlig mit dem Platinbrei. So entstehen keine Höhlungen und Ungleichheiten. Man

legt auf den Platinbrei zuerst eine Scheibe Pflaspapier, dann eine Scheibe Wollenzeug, und presst dann mittelst einer hölzernen Keule mit der Hand einen Theil des Wassers aus dem Brei aus. Hierauf legt man noch eine Kupferscheibe auf, welche es möglich macht, den Cylinder in horizontaler Lage in eine sehr kräftige Hebelpresse zu bringen, in welcher ein Stempel auf die Kupferscheibe drückt. Nach dem Pressen wird der Stahlstempel, welcher das untere Ende des Cylinders schließt, und hierauf der festgewordene Platinkuchen selbst aus dem Cylinder herausgenommen. Durch Rothglühen verjagt man das übrige Wasser nebst dem Fett und ertheilt dem Kuchen größere Festigkeit. Hierauf setzt man ihn in einen sehr stark ziehenden, mit guten Koken gespeisten, Windofen 20 Minuten lang einer heftigen Hitze aus, die in den letzten 5 Minuten vermindert wird. Hierbei liegt der Kuchen mit einem seiner Enden auf einer mit reinem Quarzsand bestreuten strengflüssigen Thonplatte, welche sich  $2\frac{1}{2}$  Zoll hoch über dem Rost befindet, und auf welche ein cylindrischer Topf so gestülpt ist, dass er das Platin nirgends berührt. Man nimmt den Kuchen noch glühend aus dem Ofen, legt ihn auf die eine Basis, und schlägt sogleich mit einem schweren Hammer wiederholt auf die andre. Biegt er sich hierbei, so darf man ihn durchaus nicht von der Seite hämmern, wodurch er zerbrechen würde, sondern man muss ihn durch wohlengerichtete Schläge auf die Enden wieder gerade machen. Nachdem so der Kuchen hinreichend verdichtet ist, lässt er sich, wie jedes andre ductile Metall, durch Erhitzen und Hämmern in jede beliebige Form bringen. Hat sich das Platin im Feuer mit eisenhaltigen Schuppen überzogen, so überstreicht man es mit einem feuchten Gemenge von gleichen Maasstheilen Borax und Weinsalz, und glüht es im Windofen auf einer Platinmulde, welche mit einem irdenen Topfe überstülpt ist, und taucht es noch heiss in verdünnte Schwefelsäure, welche in wenig Stunden den Fluss auflöst. — Spec. Gew. des Kuchens (mit seinen Zwischenräumen) nach dem Pressen ungefähr 10,0; nach dem heftigeren Glühen 17,0 bis 17,7; nach dem Schmieden 21,25, nach dem Ausziehen zu dickem Drath 21,4, zu höchst feinem Drath 21,5. WOLLASTON.

#### b. Russisches Verfahren zum Behuf der Vermünzung des Platins.

Man zerreibt den Platinschwamm trocken im Messingmörser mit einem Pistill von Messing, siebt das Pulver durch ein feines Sieb, füllt es trocken in einen gusseisernen Cylinder, presst es mit einem Stahlstempel unter einer kräftigen Schraubenpresse stark zusammen, drückt dann den Cylinder aus der Form, glüht ihn  $1\frac{1}{2}$  Tage lang im Porcellanofen, wobei die Hitze um  $\frac{1}{2}$ , und der Durchmesser um  $\frac{1}{16}$  abnimmt, und erhält so völlig schmiedbares Platin. SONOLEWSKI (*Pogg.* 33, 99; auch *Ann. Pharm.* 13, 42). vgl. MARSHALL (*Phil. Mag. Ann.* 11, 321).

Zur Darstellung kleiner Platiniegel u. s. w. dient der von AMICH (*Pogg.* 23, 309) beschriebene Stahlmörser. Man kann hierin das Platinpulver trocken oder feucht füllen, dann den Stempel mittelst einer Presse oder in Ermangelung derselben, mittelst wiederholter Hammerschläge eintreiben, hierauf, nach Entfernung der das untere Ende verschließenden Unterlage, durch weiteres behutsames Eintreiben des Stempels den Platincylinder herausdrücken und diesen in einem Tiegel zuerst im Windofen gelinder glühen, hierauf heftiger im Eisenfeuer und noch glühend auf dem Ambos zusammenschlagen. Gm.

JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 74, 213; auch *J. pr. Chem.* 32, 22) fällt die Lösung von 100 Th. Platin in Salpetersalzsäure durch die Lösung von 25 Th. Chlorkalium und 36 Th. Salmiak zugleich, trägt den gut getrockneten Niederschlag in kleinen Mengen, im Verhältniss als die Reduction erfolgt ist, in einen glühenden Platiniegel, glüht, nachdem Alles hineingebracht ist, 20 Minuten lang stärker, wäscht die schwammige Masse erst mit Salzsäure haltendem Wasser (um etwa vorhandenes Eisenoxyd zu entfernen), dann mit kochendem reinen, bis alles Chlorkalium entfernt ist,

erhitzt das aus feinen, weichen, leicht zusammenschweißenden Blättchen bestehende Platin bis zum Rothglühen, bringt es noch glühend in einen erhitzten polirten gußeisernen Cylinder, der unten auf einem, als Unterlage dienenden Holzblock befestigt ist, setzt einen gut passenden polirten Cylinder darauf, ertheilt diesem erst schwache, hierauf mittelst einer Ramme heftige Schläge, nimmt den Kuchen heraus, glüht ihn wieder, und presst ihn wieder im Cylinder.

Auch wird vorgeschlagen, das Platin (wie das Kupfer) auf galvanoplastischem Wege zu reduciren. (*Phil. Mag. J. 18, 442*).

**Eigenschaften des Platins.** Das zu dichten Massen vereinigte Platin ist härter als Kupfer, weicher als Eisen. Es zeigt, bei der Belastung des Drathes mit Gewichten, nach Eisen und Kupfer die größte Cohäsion. Es ist nach dem Gold und Silber das ductilste Metall, und lässt sich in besonders feinen Drath ausziehen. Für sich bis zu  $\frac{1}{1040}$  Zoll Dicke, aber in die Mitte eines Silberdraths eingeschlossen (1, 362, oben) bis zu  $\frac{1}{5000}$  und selbst bis zu  $\frac{1}{30000}$  Zoll Dicke, nur dass in letzterm Falle der Drath in längeren Stücken nicht zusammenhängend ist. WOLLASTON (*Ann. Phil. 1, 224*; auch *Giib. 52, 284*). Lässt sich auch zu sehr feinem Blattplatin schlagen, dem Blattgold ähnlich. KLINGENSTEIN (*Kastn. Arch. 14, 162*). Ein geringer Gehalt an Iridium vermehrt seine Härte und vermindert seine Ductilität. — Spec. Gewicht des gehämmerten 20,857 CLARKE, 20,98 BORDA, 21,061 SICKINGEN, 21,25 FARADAY u. STODART, WOLLASTON, 21,45 BERZELIUS, 21,71 KLAPROTH, 23,543 bei 17° CLOUD; des durch Schweißen vereinigten und zu dickem Drath ausgezogenen 21,4, des zu sehr feinem Drath ausgezogenen 21,5; des durch das Sauerstoffgasgebläse geschmolzenen und zu Drath ausgezogenen 21,16, WOLLASTON. — Lässt sich in der Weissglühhitze schweißen. Hierauf beruht WOLLASTON'S Verfahren, das Platin zu vereinigen (III, 714), und das von MARX, beschädigte Platingeräthe wieder herzustellen (III, 717). — Schmilzt für sich nicht im heftigsten Essensfeuer. Nach FARADAY u. STODART (*Ann. Chim. Phys. 21, 623*) unvollkommen; ist aber die Kohle nicht abgehalten, so erfolgt Schmelzung durch Bildung von Siliciumplatin. — Schmilzt in der durch Sauerstoffgas angefachten Flamme des Weingeistes, im Knallgasgebläse, in dem Brennpuncte großer Brenngläser und im Kreise der CHILDREN'Schen galvanischen Batterie.

Das Platin hat für chemische Gerätschaften folgende Vorzüge vor andern Metallen. 1. Es widersteht gleich dem Gold und Silber der Oxydation an der Luft beim Glühen, und ist dabei viel fester und strengflüssiger. — 2. Es wird weder von Schwefel noch von Quecksilber angegriffen. — 3. Es löst sich in keiner einfachen Säure, so dass Salpetersäure und Vitriolöl darin gekocht werden können; und auch in Salpetersalzsäure löst es sich viel langsamer als Gold. — Zur Schonung der Platingefäße ist Folgendes zu beachten: Sie werden angegriffen durch wässriges Chlor, und Gemische der Salzsäure mit Salpetersäure oder Chromsäure und ihren Salzen, mit Braunstein und andern Hyperoxyden. — Man darf darin kein Metall nahe bis zu dessen Schmelzpunct erhitzen, sonst bildet es mit dem Platin eine schmelzbare Legirung und durchbohrt das Gefäß. Besonders leicht Arsen, Antimon, Tellur, Wismuth, Zink, Cadmium, Zinn, Blei, und bei stärkerer Hitze auch Kupfer und Silber. — Eben so wirken die Oxyde dieser Metalle, auch die arsen- und

antimon-sauren Salze, wenn ein Körper vorhanden ist, der ihren Sauerstoff aufzunehmen vermag, wie organische Säuren, Filterkohle, hinein-springende Kohlenstücke, oder selbst das Kohlenoxydgas des Kohlenfeuers, besonders beim Weissglühen, in welchem Falle auch Nickel-, Kobalt- und Kupfer-Oxyd schaden können. — Beim Schmelzen der Phosphorsäure und einiger phosphorsauren Salze in Platin ist dieselbe Gefahr, sofern beim Einwirken von Kohle leichtflüssiges Phosphorplatin entsteht. — Beim Schmelzen eines Schwefelalkalimetalls oder eines Cyanalkalimetalls in Platin wird viel davon aufgenommen. — Beim Glühen der Platintiegel im freien Kohlenfeuer tritt aus der Kohlenasche reducirtes Silicium in den Tiegel und macht ihn spröde und zum Reissen geneigt. — Beim Glühen von Kalihydrat oder Salpeter in Platin oxydirt sich dieses langsam, aber doch schneller, als Silber oder Gold, unter Bildung von Platinoxydkali; eben so bei Natron und noch mehr bei Lithon. — In reinen Platingefässen darf man, bei Abhaltung reducirender Stoffe, Phosphorsäure schmelzen; erst nach mehr als 1000 Schmelzungen werden sie spröde. Halten sie aber etwas Arsen, wie dieses bei der Darstellung nach dem JEANRY'schen Verfahren der Fall ist, dann werden sie zwar nicht durch die aus Beinasche durch Schwefelsäure, aber durch die aus Phosphor durch Salpetersäure dargestellte Phosphorsäure angegriffen. Sie laufen zuerst blau an, und werden dann zerfressen bis zur Durchlöcherung. Hierbei färbt sich die schmelzende Phosphorsäure gelb, bedeckt sich mit einem metallglänzenden Schaum, der dann unter brauner Färbung der Säure verschwindet, und aus der in Wasser gelösten Säure fällt dann Hydrothion Schwefelplatin mit Schwefelarsen. STIEREN (*Repert.* 39, 1). — GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherches* 1, 292) nahmen wahr, dass Platintiegel beim Schmelzen von Schwefelsäure-haltender Boraxsäure darin schnell durchlöchert wurden. Wahrscheinlich hielten auch ihre Tiegel Arsen. Wenigstens habe ich diese Schmelzung häufig ohne alle Beschädigung der Tiegel vorgenommen. — Um Platingefässe zu prüfen, koche man sie zuerst mit Salzsäure, dann mit verdünnter Salpetersäure, und untersuche, ob und was diese Säuren daraus aufnehmen. STIEREN.

Um die gebrauchten Platintiegel von anhängendem Eisenoxyd und ähnlichen Unreinigkeiten zu befreien, bestreicht man sie mit einem Gemenge von gleichen Maassen gepulverten Boraxes und Weinsteinssalzes, die mit Wasser angemacht sind, glüht sie bis zum Schmelzen des Flusses, und lässt sie einige Stunden unter verdünnter Schwefelsäure; welche den Fluss löst. WOLLASTON. — Oder man setzt die zu reinigenden Tiegel in einander, immer den kleineren in den grösseren, bringt in jeden etwas zweifach-schwefelsaures Kali, erhitzt einige Zeit, so dass die geschmolzene Masse die Tiegel innen und aussen umgibt, und wäscht dann mit Wasser. GM.

Durchlöcherzte und sonst beschädigte Platingefässe lassen sich durch Schweissen wieder herstellen. Hierzu ist nöthig: Frische Oberfläche, starke Glühhitze und angemessener Hammerschlag. Wenn die Oberfläche nicht rein ist, schabt man sie mit einer scharfen Feilenkante blank und glatt, aber man darf sie nicht pollern. Auch dürfen keine Eisenflecke oder Rost auf die Fläche kommen, daher sie vorher nicht mit einem eisernen Hammer geschlagen werden darf. Zur vollkommenen Schweissung gehört Weissglühhitze, doch fängt das Platin schon beim Rothglühen aneinander zu kleben an. Während man die Vereinigung durch den Hammerschlag bewirkt, müssen die Stücke wenigstens noch roth glühen. Der Schlag darf nur mässig sein, nicht so stark, dass das Metall dabei ausgedehnt wird. Ein kurzer, fester Schlag, so schnell als möglich nach dem Herausnehmen aus dem Feuer ertheilt, reicht meist hin. Kleinere Stücke erhitzt man vor dem Löthrohr oder der Glaslampe mit dagegen gehaltener Kohle, grössere in der Esse. — Bei einem Risse am Rande des Tiegels hängt man ein umgebogenes schmales Stück Platinblech über den Riss, und drückt es fest, umwickelt den Tiegel unten



mit Eisendrath, bringt ihn hieran mittelst einer Zange ins Feuer, hierauf, wenn er weißglüht, auf den Dorn, und ertheilt mit einem glatten breiten Hammer einen mässigen Schlag. Ist die Schweissung nicht vollständig, so wiederholt man die Arbeit. — Hat ein Tiegel ein kleines Loch, so steckt man das Ende eines passenden Platindraths hindurch, klopft ihn hier breit, zwickt ihn auf der andern Seite mit der Zange ab, und klopft ihn auch hier breit. Diese Niethe, bis zum Weißglühen erhitzt, vereinigt sich völlig durch Einen Hammerschlag. — Bei größeren Löchern schiedet man ein passendes Stück Platinblech aus, und befestigt es durch eine oder mehrere Niethen, für welche die Löcher vorgebohrt werden. Nach vollständigem Schweißen sieht man nichts mehr davon. MARX (*Schw.* 66, 159). — Schon WOLLASTON (*Pogg.* 16, 160) gab an, dass ein mit einem scharfen Werkzeuge schräg durchschnittener Platindrath, mit den Schnittflächen zusammengefügt, in der Glühhitze unter dem Hammer leicht wieder zusammenzuschweißen ist, aber nicht mehr, oder unvollständig, wenn die Schnittflächen zuvor polirt werden.

#### *Platinüberzüge auf Glas.*

a. Durch wiederholtes gelindes Erwärmen des Zweifachchlorplatins mit Weingeist entsteht eine braune, sich in der Hitze leicht verkohlende Masse. Löst man diese in Weingeist, taucht in die Lösung ein Glas, und dreht es nach verschiedenen Richtungen, dass sich die Flüssigkeit gleichförmig verbreitet, und erhitzt man dann das Glas in der Weingeistflamme bis zum Glühen, so bleibt ein glänzender, nicht abzureibender Platinüberzug. Aber in Berührung mit Zink und verdünnter Salzsäure löst er sich sogleich in zarten, durchsichtigen Blättchen ab. DÖBEREINER (*Schw.* 54, 414).

b. Die wässrige Lösung von Platinoxid-Kali oder -Natron, mit  $\frac{1}{4}$  Maass Weingeist versetzt, in eine graduirte Glasröhre gebracht, setzt im Sonnenlicht alles Platin in Gestalt eines so dünnen Häutchens ab, dass die Röhre noch durchsichtig und nur getrübt erscheint. In dieser Röhre verdichtet sich das Knallgas schnell; sie kann als Eudiometer, über Wasser (nicht über Quecksilber), niemals gebraucht werden, ohne ihre Wirksamkeit zu verlieren. DÖBEREINER (*Kastn. Arch.* 9, 341).

#### *Platinüberzug auf Kupfer oder Messing.*

Man bringt in die kochende Lösung von 1 Th. Chlorplatinsalmiak und 8 Salmiak in 32 bis 40 Th. Wasser das vorher mit Sand und Salzsäure geputzte Kupfer oder Messing, bis sie sich in einigen Secunden hinreichend überzogen haben, putzt sie dann mit geschlämmter Kreide, wäscht und trocknet sie. BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 39, 175). — Platinüberzüge auf galvanischem Wege s. (I, 443).

Das Platin zeigt 3 Zustände feiner Vertheilung; in dem in der Glühhitze erhaltenen *Platinschwamm* befindet es sich vielleicht fein vertheilt im krystallischen Zustande, und in dem bei gewöhnlicher Temperatur sich bildenden *Platinmohr* im amorphen.

#### *a. Platinschwamm, schwammiges Platin.*

Wird gewöhnlich durch Glühen des Zweifachchlorplatin-Salmiaks dargestellt. Um diesen möglichst frei von andern Metallen zu erhalten, welche sonst dem Platinschwamm beigemengt bleiben und dessen Wirkung auf die Entzündung von Wasserstoffgas u. s. w. (z. B. bei DÖBEREINER's Feuerzeug) schwächen, dienen die bei der Zerlegung des Platinerzes angegebenen Methoden, namentlich die von BERZELIUS (III, 708; Verfahren b, Nr. 7—12), und von DÖBEREINER u. WEISS (III, 710; 8 u. 4), nur dass man die vom Kalkniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit etwas Salzsäure ansäuert, und sogleich durch Salmiak fällt und durch Auswaschen von allem Chlorcalcium befreit. (Das Waschwasser des durch Kalk erzeugten Niederschlags wird nach dem Zusatz von Salzsäure zuerst durch Abdampfen concentrirt, ehe man durch Salmiak fällt.) (*N. Br. Arch.* 14, 274). — Der Platinschwamm ist eine graue, matte, weiche, porose Masse, von dem spec. Gew. des dicht vereinigten Pla-

tins. Je heftiger er geglüht wird, desto dichter vereinigt er sich. Durch den Strich mit einem harten Körper verdichtet er sich zu metallglänzenden Blättchen. — Seine Wirkungen auf die mit Sauerstoffgas gemengten brennbaren Gase und Dämpfe sind vorzüglich (I, 503 bis 504) beleuchtet worden.

b. *Platinmohr* oder *Platinschwarz*.

Diese Form des Platins mit ihren auffallenden Wirkungen auf Sauerstoff und brennbare Körper wurde zuerst von EDM. DAVY entdeckt, welcher sie aber wegen zufälliger geringer Beimengungen für salpetrig-saures Platinoxydul hielt, bis LIEBIG zeigte, dass der reine Platinmohr höchst fein vertheiltes reines Platin ist.

**Darstellung.** 1. Man zieht aus Legirungen des Platins mit andern Metallen diese durch Säuren aus, welche das Platin nicht angreifen. So bleibt das Platin als schwarzes Pulver mit den Eigenschaften des Platinmohrs. a. Auf diese Weise erhielt es schon DESCORILS (III, 711), welcher daran das Zischen beim Erhitzen wahrnahm. (Nach BOUSSINGAULT hält dieses schwarze Pulver noch 31 Proc. Zink. s. *Platin und Zink*.) [Aber BOUSSINGAULT unterliess die Anwendung von Salpetersäure und Vi-triolöl.] — Man erhält einen kräftigen Mohr, wenn man 1 Th. Platinerz mit 2 Th. Zink zusammenschmelzt, die Legirung gepulvert mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit verdünnter Salpetersäure behandelt, bis alles Zink gelöst ist, was langsam geschieht, und das rückständige Pulver durch Schlämmen mit Wasser von den schwerern Körnern des Osmium-iridiums trennt, dann mit Kalilauge, dann wieder mit Wasser wäscht. Da dem so erhaltenen Platinmohr noch das Osmium und Iridium des Platinerzes beigemengt ist, so verwandelt er, indem er aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und auf das Osmium überträgt, dieses bald nach dem Trocknen in Osmiumsäure, welche dann durch Destillation mit Wasser geschieden werden kann. W. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 17, 67). — b. Auch von einer Legirung des reinen Platins mit Kupfer und Zink blieb mir nach dem Behandeln mit Salpetersäure das Platin als Platinmohr. — c. Fällt man ein Gemisch aus salzsaurem Platinoxyd und Eisenoxyd durch Ammoniak, reducirt den gewaschenen und getrockneten Niederschlag in der Glühhitze durch Wasserstoffgas, und zieht aus dieser Legirung von Platin und Eisen letzteres durch Salzsäure aus, so bleibt ein schwarzes Pulver, welches, lange nicht bis zum Glühen erhitzt, in offenen Gefäßen Feuer fängt und schwach verkohlt, aber nicht in verschlossenen Gefäßen, und welches mit Weingeist nicht glühend wird. BERZELIUS. (Dieses Pulver hält nach BOUSSINGAULT 19,9 Proc. Eisen. s. *Platin und Eisen*. Dasselbst findet sich auch ein ähnliches, von FARADAY u. STODART erhaltenes Pulver beschrieben.) — d. Platin, mit Kalium zusammengeschmolzen, scheidet sich bei Wasserzusatz in schwarzen Schuppen ab. BERZELIUS. — Diese 2 von BERZELIUS erhaltenen Körper sind Platinmohr. Sie entzünden auch den Weingeist, namentlich d, wenn dieses zuvor durch Waschen mit Kali und Wasser von der noch anhängenden Salzsäure befreit wird. W. DÖBEREINER.

2. Man fällt das Platin aus seinen Lösungen durch Zink. — Die Zweifachchlorplatinlösung muss freie Salzsäure enthalten und verdünnt sein, wenn sie den Mohr liefern soll; aus einer neutralern Lösung fällt Zink das Platin in grauen zusammenhängenden Stücken. LIEBIG. — Der durch Zink aus der Platinlösung erhaltene Niederschlag (III, 710; Nr. 4), nachdem er durch Salpetersäure vom Palladium befreit wurde, mit Wasser gewaschen, mit Kalilauge gekocht und wieder gewaschen, zeigt sich dichter, als anderer, absorbt weniger Sauerstoff, entzündet daher nicht so leicht den Weingeist und eignet sich daher am besten zu dessen Umwandlung in Essigsäure. FR. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 259). vgl. W. DÖBEREINER (*Schw.* 54, 414). Auch kann man mit Salzsäure über-gossenes Zweifachchlorplatin-Ammonium oder -Kalium durch Zink red-nciren, und den Mohr durch Salpetersäure vom Zink befreien. BERZELIUS.

3. Man fällt salzsaures Platinoxyd durch Hydrothion, und setzt das gewaschene Schwefelplatin einige Wochen der Luft aus. So entsteht

oxydirtes Schwefelplatin. W. DÖRRER (Schw. 54, 414). [Da das feuchte Schwefelplatin an der Luft nach BERZELIUS so viel Schwefelsäure bildet, dass das als Unterlage dienende Papier dadurch geschwärzt wird, so möchte das oxydirt Schwefelplatin als bloßgelegtes fein vertheiltes Platin zu betrachten sein, mit Schwefelsäure gemengt.]

4. Man reducirt das Platin durch eine organische Verbindung. — a. Durch Ameisensäure. — Salzsaurer Platinoxyd mit ameisen-saurem Natron gemischt. GÖBEL. Oder Platinoxyd-Natron mit wässriger Ameisensäure erwärmt. W. DÖRRER (Pogg. 28, 181).

b. Durch Weinsäure. COOPER (Quart. J. of Sc. 5, 120) erhielt aus salzsaurem Platinoxyd durch weinsaures Natron bei 82 bis 93° ein grauschwarzes Pulver, welches er für Platinoxydhydrat hielt; es schrumpfte beim Glühen auf  $\frac{1}{4}$  zusammen, und wurde zu ductilem Platin. — Dieser Niederschlag, gewaschen und bei 100° getrocknet, verliert beim Glühen bloß 1,41 Proc. hygroskopisches Wasser, und ist als Platinmohr zu betrachten. Denselben Niederschlag erhält man mit weinsaurem Kali, Ammoniak oder Kalk in der Siedhitze, und zwar unter Kohlensäure-entwicklung, aber nicht mit freier Weinsäure und Weinstein; in der Kälte fällt weinsaures Kali Chlorplatinkalium. R. PHILLIPS (Phil. Mag. J. 2, 94).

c. Durch Weingeist. a. EDM. DAVY's ursprüngliches Verfahren (Schw. 31, 340): Man schlägt aus salzsaurem Platinoxyd durch Hydrothion Schwefelplatin nieder, verwandelt dieses durch Kochen mit Salpetersäure in schwefelsaures Platinoxyd, und versetzt die Lösung mit gleichviel Weingeist. Es entsteht in der Kälte nach mehreren Tagen, beim Erhitzen sogleich, unter völliger Entfärbung der Flüssigkeit, ein schwarzer, mit Wasser auszuwaschender Niederschlag. Derselbe liefert beim Erhitzen außer andern Producten (s. u.) Untersalpetersäure. E. DAVY. Kocht man aber den Niederschlag zuvor mit Kali, dann mit Wasser aus, so behält er noch seine eigenthümlichen Eigenschaften, und entwickelt beim Erhitzen nichts Salpétriges mehr, also ist dieses unwesentlich. LIXIE (Pogg. 17, 102). —  $\beta$ . Man erhitzt Einfachchlorplatin mit 12mal soviel Weingeist von 0,813 spec. Gew. in einer Retorte mit Vorlage gelinde. Es wird schwarz, während die farblose weingeistige Flüssigkeit sauer wird und Salznaphtha-Dampf entwickelt. Nach dem Abgießen derselben wäscht und trocknet man den schwarzen Körper. Derselbe zeigt beim Erhitzen, auch bei abgehaltener Luft, feuriges Zischen und Verglimmen, wobei sich Sauerstoff, Kohlensäure und Wasser entwickeln. ZEISE (Pogg. 9, 632). Leitet man über dieses Präparat Wasserstoffgas, so erhitzt es sich bis zum Glühen, liefert aber dabei kein Wasser, sondern Salzsäure; also hält es zufällig noch eine Chlorverbindung. LIXIE (Pogg. 17, 102). —  $\gamma$ . Man setzt Zweifachchlorplatin einer anhaltenden starken Hitze aus, bis es größtentheils in Einfachchlorplatin übergegangen ist, zieht das unzersetzt gebliebene mit heissem Wasser aus, erhitzt das sich nicht in Wasser lösende Einfachchlorplatin in einem Kolben mit starker Kalilauge bis zur völligen Lösung, entfernt die schwarze Flüssigkeit vom Feuer und setzt, während sie noch heiss ist, allmählig Weingeist hinzu. Es entwickelt sich unter starkem Aufbrausen viel Kohlensäure mit einer besonders ätherartigen Substanz, und der Mohr fällt als ein sehr schweres Pulver nieder, welches man erst mit etwas Weingeist, dann mit Salzsäure, dann mit Kali, dann 4 bis 5mal mit Wasser auskocht, und nach gutem Auswaschen in einer Porcellanschale trocknet, ohne es mit einem Filter oder einer andern organischen Substanz in Berührung zu bringen. Setzt man zu der Lösung des Einfachchlorplatins in Kali vor dem Kochen mit Weingeist viel salpetersaures Kupferoxyd, so hält der Mohr das doppelte Gewicht Kupfer beigemischt, und ist noch eben so wirksam. LIXIE (Pogg. 17, 101; Ausz. Mag. Pharm. 29, 101). —  $\delta$ . Man löst 8 Th. Kalihydrat in 12 bis 18 Th. kochendem Branntwein, bringt in die, in einem weiten Glasgefäße befindliche Lösung 4 Th. Zweifachchlorplatinkalium, und setzt das Gefäß unter öfterem Umrühren an einem warmen

Orte den Sonnenstrahlen 8 Tage lang aus, bis alles Platin gefällt ist, und beim Umrühren keine Gasblasen mehr vom Niederschlage aufsteigen. Sollte die Flüssigkeit während dieser Arbeit aufhören, alkalisch zu reagieren, so fügt man mehr Kali hinzu, da dieses immer vorwalten muss. Dieses verbindet sich nämlich mit der Essigsäure, welche aus dem Weingeist durch den Sauerstoff desjenigen Theils des Kali's gebildet wird, an welchen das Chlor des Chlorplatins tritt. Nach dem Abgießen der Flüssigkeit wäscht man den Mohr erst mit reinem, dann mit Essigsäurehaltendem, dann wieder mit reinem Wasser und trocknet ihn auf Fließpapier. Behandelt man auf diese Art große Oktaeder des Zweifachchlorplatinkalliums, so erhält man einen Mohr von größter Zündkraft. W. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 2, 1). — Auch kann man die Lösung des Platins in Salpetersalzsäure, mit Kali übersättigt und mit etwas Weingeist gemischt, so lange in die Sonne stellen, bis alles Platin als Mohr gefällt ist. Hierbei entwickelt sich, wenn die Lösung noch Salpetersäure hält, gegen das Ende des Processes sehr viel Ammoniak, dessen Bildung aufhört, so wie alles Platin zu Mohr reducirt ist. W. DÖBEREINER (*Schw.* 68, 476). — s. Man mischt salzsaure Platinoxydlösung zuerst mit essigsauerm Natron, dann mit Weingeist. W. DÖBEREINER (*Pogg.* 28, 181).

d. Durch Zucker. Man erwärmt die wässrige Lösung von 4 Th. Zweifachchlorplatin, mit 10 bis 12 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron und 1 Th. Zucker versetzt, unter öfterem Schütteln auf dem Wasserbade so lange auf 100°, bis nach vorausgegangener dunkelbrauner Färbung in  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde alles Platin als Mohr gefällt ist, decanthirt nach dem Erkalten die Flüssigkeit, wäscht den Mohr mit Wasser und trocknet. Dieses Verfahren ist das bequemste und wohlfeilste; es gelingt nur, wenn die Platinlösung frei von Salpetersäure ist; der so erhaltene Mohr zündet so gut, wie der von E. DAVY. W. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 2, 1).

Wie auch der Platinmohr bereitet sei, so ist es gut, ihn mit Salpetersäure zu kochen, um fremde Metalle zu entziehen, dann mit Kalilauge, dann mit Wasser. W. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 17).

Der Platinmohr ist ein zartes, abfärbendes, schwarzes, mattes Pulver. E. DAVY. Körnig und rauh anzufühlen, von 15,78 bis 16,82 bis 17,572 spec. Gewicht. Erhält durch den Druck Metallglanz und weiße Farbe. Geruchlos. LIEBIG. Der Mohr aus Platinoxydnatron und Ameisensäure ist nicht pulvrig, sondern äußerst feinblättrig. DÖBEREINER.

Hat man den Mohr durch Auskochen mit Wasser völlig vom Weingeist befreit, und im Vacuum über Vitriolöl getrocknet, und lässt dann schnell Luft hinzu, so erfolgt so reichliche Absorption [des Sauerstoffgases], dass sich der Mohr bis zum Glühen erhitzt, und das Papier, worin er eingewickelt ist, verbrennt. LIEBIG.

Der Mohr LIEBIG's verliert beim Glühen in Luft, Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas nichts von seinem Gewichte, zeigt dabei kein Feuer, und bildet mit Wasserstoffgas kein Wasser. — Während des Trocknens absorbirt der Mohr aus der Luft sehr viel Sauerstoffgas und kein oder äußerst wenig Stickgas. Beim Glühen sollte er das Sauerstoffgas entwickeln; aber statt dessen liefert er kohlensaures Gas, nur bisweilen mit Sauerstoffgas gemengt. Denn er enthält immer Kohlenstoff, selbst der durch Zink gefällte, weil dieses nicht frei von Kohlenstoff ist. So liefern 60 Gran durch Zink dargestellter Mohr, in welchem nach der Menge von kohlensaurem Gas, die er mit Ameisensäure erzeugt, 1,26 Würfelzoll Sauerstoffgas anzunehmen sind, statt dessen beim Glühen 1,20 Würfelzoll kohlensaures Gas nebst einer Spur Wasser. W. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 10).

Manche Arten von Platinmohr zeigen beim Erhitzen, noch weit vor dem Glühen, feuriges Zischen. Der aus Platinzink nach DESCOTILS und DÖBEREINER dargestellte (1, a) verpufft, bisweilen wie Schießpulver, DESCOTILS; der aus Platineisen gewonnene (1, c) zeigt das feurige Zischen bei schwachem Erhitzen in einem offenen Gefäße, nicht in

einem verschlossenen. BERZELIUS. — Der E. DAVY'sche (4, c, a), welcher 99,95 Proc. Platin und 9,75 salpetrige Säure, Sauerstoff und Kohlenstoff hält, verzischt beim Erhitzen mit einem rothen Flämmchen zu Platin, und liefert, bei abgehaltener Luft erhitzt, kohlen-saures Gas, Sauerstoffgas, Wasser, Untersalpetersäure und Platin. E. DAVY. — Sollte dieses Zischen von größeren Mengen Kohlenstoff, Weingeist oder andern Kohlenstoffverbindungen in diesen Arten von Platinmohr abzu-leiten sein? So fand LIEBIG, dass sein Platinmohr, im Vacuum ge-trocknet, noch Weingeist zurückhielt (nur durch längeres Kochen mit Wasser auszutreiben) und sich daher bei 100° entzündete.

Der Mohr wirkt durch den von ihm absorbirten Sauerstoff oxydirend auf die meisten unorganischen und organischen brennbaren Gase und Dämpfe, wobei er sich bis zum Erglügen und bei Zutritt zur Ent-flammung der Gase erhitzen kann. Ist hierbei Luft oder Sauerstoffgas abgehalten, so hört diese Oxydation auf, sobald der vom Mohr ver-schluckte Sauerstoff verzehrt ist (auch hierbei kann der Mohr, wenn er nicht befeuchtet ist, in Wasserstoffgas zum Glühen kommen); aber bei Zutritt von Luft oder Sauerstoffgas nimmt der Mohr daraus wieder den Sauerstoff auf, welchen er an den brennbaren Stoff abgetreten hatte, und so dauert die Verbrennung fort. W. DÖBEREINER. vgl. (I, 505). s. auch *Kleesäure, Ameisensäure, Sumpfgas, ölbildendes Gas, Aether, Weingeist, Holzgeist und Cyan*. — Je stärker und öfter der Mohr bei seiner Wirkung auf brennbare Gase zum Erglügen kommt, desto dichter wird er, und desto mehr nähert er sich in seinen Eigenschaften und in seiner Wirksamkeit dem Platinschwamm. — Er verliert seine Wirksamkeit in Ammoniakgas und beim Befeuchten mit Salzsäure, erhält sie aber beim Befeuchten mit wässrigem Aetzkali oder kohlen-saurem Natron und Trocknen wieder, wobei das Ammoniak entweicht. Auch durch Be-feuchten mit salzsaurer Platinlösung und Weingeist zugleich verliert der Platinmohr seine Wirksamkeit, die durch anhaltendes Waschen mit Wasser oder Befeuchten mit kohlen-saurem Natron und Trocknen wieder hergestellt wird. Schwefelsäure und Salpetersäure schwächen die Wirk-samkeit nicht. W. DÖBEREINER.

Der EDM. DAVY'sche Platinmohr zeigt noch folgende Verhältnisse: In trockenem Ammoniakgas wird er unter Knistern und Funkensprühen rothglühend, und verschluckt viel davon. Mit wässrigem Ammoniak geschüttelt, wobei sich Gasblasen entwickeln, erhält er verpußende Eigenschaften. Mit Phosphor erhitzt, liefert er unter lebhaftem Feuer Phosphorplatin, und mit Schwefel erhitzt, blaues Schwefelplatin. E. DAVY.

#### Verbindungen des Platins.

#### Platin und Sauerstoff.

#### A. Platinoxydul. PtO.

Scheint sich bei der Verbrennung des Platins, welche erst bei dem Schmelzpunkte desselben unter Funkensprühen und unter Entwicklung eines Rauchs und Bildung eines schmutziggrünen Staubes erfolgt, zu erzeugen. Die Verbren-nung erfolgt noch nicht in der gewöhnlichen Weisaglühhitze, sondern nur in der Flamme des mit Sauerstoffgas verbrennenden Wasserstoff-gases; des durch Sauerstoffgas angefachten Weingeistes; oder, wenn man durch dünne Platindräthe die Entladung einer starken Volta'schen Säule oder einer starken elektrischen Batterie bewirkt.

*Darstellung.* 1. Durch behutsames Erhitzen des Platin-oxydulhydrats, bis es sein Wasser verloren hat. BERZELIUS. — 2. Durch starkes Rothglühen des HERSCHEL'schen Platin-oxydalkals im bedeckten Tiegel erhält man ein dunkelviolett

Pulver, welches sich mit Wasser stark erhitzt, und, durch Wasser und Salpetersäure von Chlorcalcium und Kalk befreit, Platinoxydul lässt. DÖBEREINER (*Pogg.* 28, 183).

*Eigenschaften.* Nach (1) grau, BERZELIUS, nach (2) dunkelviolett, DÖBEREINER.

Pt	99	92,52
O	8	7,48
PtO	107	100,00

(PtO = 1233,499 + 100 = 1333,499. BERZELIUS.)

*Zersetzungen.* Wird in der Glühhitze zu Metall; detonirt in der Glühhitze lebhaft mit Kohlenpulver. BERZELIUS. — Wird durch wässrige Ameisensäure unter stürmischer Kohlensäureentwicklung zu Platinmohr reducirt. W. DÖBEREINER.

*Verbindungen.* a. Mit Wasser. — *Platinoxydulhydrat.* — Man zersetzt das Einfachchlorplatin durch gelinde erwärmtes wässriges Kali und wäscht aus. — Ein Theil des Oxyduls bleibt im Kali mit dunkelgrüner Farbe gelöst, daraus durch Schwefelsäure fällbar. BERZELIUS. — Es lässt sich aus dem so erhaltenen Hydrat nicht alles Chlor entfernen; bei zu viel Kali erfolgt Wiederauflösung. LIEBIG (*Pogg.* 17, 109): Dem aus Einfachchlorplatin durch Natron abgeschiedenen Hydrat lässt sich durch Waschen mit Wasser lange nicht alles Natron entziehen, welches dann beim Glühen neben Platin übrig bleibt. VAUQUELIN. — Voluminoses, schwarzes Pulver. — Verliert in der Hitze sein Wasser, dann seinen Sauerstoff; zerfällt mit siedender Salzsäure in wässriges Zweifachchlorplatin und zurückbleibendes Metall, mit siedendem wässrigen Kali in sich lösendes Platinoxydkali und in Metall. BERZELIUS.

b. Mit Säuren bildet das Platinoxydul die *Platin-oxydulsalze*. Das nach (2) erhaltene violette Oxydul löst sich in keiner Sauerstoffsäure, die schwellige ausgenommen, beim Kochen mit wässriger Kleeensäure nimmt es diese auf. DÖBEREINER. — Die Platin-oxydulsalze sind theils dunkelbraun und roth, theils farblos. Sie lassen beim Glühen metallisches Platin. Aus ihren Lösungen fällt Hydrothion und Hydrothionammoniak unter brauner Färbung nach einiger Zeit braunschwarzes Einfachschwefelplatin, in einem grossen Ueberschuss von Hydrothionammoniak mit braunrother Farbe löslich. Iodkalium färbt sie tief rothbraun und gibt nach einiger Zeit unter Entfärbung der Flüssigkeit einen schwarzen metallglänzenden Niederschlag. Salzsäures Zinnoxidul färbt die Lösungen tief rothbraun, ohne Niederschlag. Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt sie schwarz. Ueberschüssiges Ammoniak fällt aus der salzsauren Lösung grünes krystallisches Einfachchlorplatin-Ammoniak. Kohlensaures Kali oder Natron gibt einen bräunlichen Niederschlag, welcher sich langsam absetzt, wobei die Flüssigkeit braunroth bleibt. — Ohne Wirkung sind: Kali, kohlensaures Ammoniak, phosphorsaures Natron, Kleeensäure, Cyanquecksilber und Einfach- und Anderthalb-Cyanetsenkalium. H. ROSE (*Analyt. Chemie*).

c. Mit Ammoniak zu zwei eigenthümlichen Salzbasen; mit Kali und Natron.

Durch Vermischen des mit heissem Wasser verdünnten salzsauren Platinoxyds mit möglichst neutralem salpetersauren Quecksilberoxydal erhielt COOPER einen gelbbraunen (wahrscheinlich aus Kalomel und Platinoxyd bestehenden) Niederschlag, welcher durch gelindes, nicht bis zum Glühen gehendes Erhitzen in verdampfendes Kalomel und in zurückbleibendes schwarzes Oxydul zersetzt wurde, welches 95,764 Platin auf 4,235 Sauerstoff enthielt. (Jedoch scheint der Sauerstoffgehalt je nach dem Grad der Erhitzung zu wechseln. BERZELIUS, PHILLIPS, *Ann. Phil.* 22, 198).

Siedet man Knallplatin mit starker Salpetersäure zur Trockne ein, erhitzt den Rückstand beinahe bis zum Rothglühen, befreit das rückbleibende Oxyd nach dem Pulvern durch Auskochen mit Wasser und wässrigem Kali von der, hartnäckig anhängenden, Salpetersäure, und trocknet es beim Siedpunkte des Quecksilbers, so erscheint es dunkel stahlgrau, metallglänzend, enthält 89,37 Metall auf 10,63 Sauerstoff, verliert in starker Rothglühhitze den Sauerstoff, zersetzt sich beim Erhitzen mit Zinkfeile unter lebhaftem Glühen in Platin und Zinkoxyd, mit Schwefel in Schwefelplatin und schweflige Säure, und zeigt sich nur in erhitzter Salzsäure, nicht in kalter Salzsäure, kochender Salpetersäure und wässrigen Alkalien löslich. EDM. DAVY (*Schw.* 31, 353). — Ist dies ein Gemenge von Oxydul und Oxyd, oder ein eigenes mittleres Oxyd?

### B. Platinoxyd.

**Bildung.** Das Platin oxydirt sich nicht durch Wasser, Schwefelsäure und Salpetersäure; verwandelt sich in salzsaures Oxyd bei seiner Behandlung mit Salpetersalzsäure oder mit wässrigem Chlor, obwohl hiermit langsam; auch oxydirt es sich beim Glühen mit Kalihydrat, mit Lithonhydrat oder kohlen-saurem Lithon, bei Zutritt der Luft, und beim Glühen mit Salpeter.

**Darstellung.** Man erhitzt gelinde das Platinoxydhydrat. **BERZELIUS.**

**Eigenschaften.** Schwarzes Pulver. **BERZELIUS.**

			BERZELIUS.	CHENEVIX.	RICHTER.
Pt	99	86,09	85,93	87	89,8
2O	16	13,91	14,07	13	10,7
PtO <sup>2</sup>	115	100,00	100,00	100	100,0

(PtO<sup>2</sup> = 1233,499 + 200 = 1433,499. **BERZELIUS.**)

Verwandelt sich in der Hitze unter Entwicklung von Sauerstoffgas in Platin.

**Verbindungen.** a. Mit Wasser. — *Platinoxydhydrat.* — 1. Aus den meisten Platinsalzen schlagen Alkalien ein basisches Doppelsalz nieder; aus salpetersaurem Platinoxyd fällt jedoch das Kali anfangs reines Hydrat, welches man absondert, und erst später Doppelsalz. **BERZELIUS.** — 2. Man fällt das schwefelsaure Platinoxyd in der Hitze durch kohlen-sauren Kalk, zieht aus dem Niederschlag durch Essigsäure den überschüssigen kohlen-sauren Kalk aus, und wäscht ihn dann lange [um den Gyps zu entfernen]. **WITTSTEIN** (*Repert.* 74, 49). — 3. Man entzieht dem Platinoxydnatron durch Essigsäure das Natron. **DÖBEREINER** (*Pogg.* 28, 181). — Das Hydrat (1) ist in frischgefälltem Zustande rostfarben, dem Eisenoxydhydrat ähnlich, schrumpft beim Trocknen zu einer gelbbraunen Masse

zusammen. Wird beim Erhitzen unter Verlust des Wassers schwarz. **BERZELIUS**. — (2) ist ein umbrabraunes Pulver, welches sich nicht bei  $100^{\circ}$  zersetzt, aber in stärkerer Hitze unter Explosion und Herausschleudern eines Theils mit schwärzlichem Rauch in Wasserdampf, Sauerstoffgas und Platin zerfällt. **WITTSTEIN**.

			WITTSTEIN.
Pt	99	74,44	73,98
2 O	16	12,08	26,02
2 HO	18	13,58	
PtO <sub>2</sub> , 2HO	133	100,00	100,00

b. Mit Säuren zu *Platinoxysalzen*. Aus dem durch Auflösen des Platins in Salpetersalzsäure erhaltenen, durch Abdampfen von der überschüssigen Säure befreiten und wieder in wenig Wasser gelösten Zweifachchlorplatin (oder salzsauren Platinoxyd) können mehrere andere Salze dargestellt werden, wenn man so lange die Verbindung des Kali's mit einer andern Säure zufügt, als ein Niederschlag von Zweifachchlorplatinkalium entsteht, die abgegossene Flüssigkeit abdampft und den Rückstand in wenig Wasser aufnimmt, welches noch etwas Zweifachchlorplatinkalium zurücklässt. **BERZELIUS** (*Pogg.* 1, 486). Die Platinoxysalze haben eine gelbe oder braune Farbe, röthen Lackmus und schmecken zusammenziehend. Sie liefern durch Glühen metallisches Platin und ertheilen den Flüssigkeiten keine Farbe. Aus ihrer wässrigen Lösung schlagen Phosphor und die meisten Metalle das Platin metallisch nieder. Die Reduction des Platins erfolgt aus der salzsauren Lösung viel langsamer, als die des Goldes. Am schnellsten reduciren es Zink, Kadmium, Eisen, Kobalt und Kupfer; das Platin überzieht die Metalle als schwarzes Pulver, welches sich allmählig zu Blättchen vereinigt; ein Theil des Platins legt sich, besonders bei der Fällung durch Eisen oder Kupfer, metallisch an die benachbarte Glaswandung. — Nickel, Quecksilber und Wismuth reduciren langsamer, und zwar scheidet letzteres metallglänzendes Platin ab. — Zinn reducirt schnell, allein der sich lösende Theil desselben gibt mit dem unzersetzten Platinoxysalze eine gelöste bleibende braunrothe Verbindung. — Blei reducirt das Platin anfangs ziemlich schnell, in metallglänzendem Zustande, bis der Uebersatz von Chlorblei die Wirkung hemmt. — Aehnlich, aber viel langsamer, wirkt Silber. — Antimon läuft in den ersten Tagen bloß grau an, reducirt aber allmählig alles Platin. — Arsen überzieht sich ziemlich bald mit einem schwarzen Pulver, und färbt die Lösung dunkler, bewirkt aber selbst in Monaten keine vollständige Reduction. — Tellur fällt das Platin sehr langsam als schwarzes Pulver. — Palladium fällt es sehr unbedeutend. (Selen reducirt nichts.) **FISCHER** (*Pogg.* 9, 256; 10, 607; 12, 503). — Mehrere organische Verbindungen reduciren aus der salzsauren Lösung das Platin als Platinmohr. Ameisensäure, weinsäure und traubensäure Alkalien in der Wärme, und, nach dem Zufügen von Kali oder kohlensaurem Natron, auch Weingeist und Zucker. — Kleesäure, citronensäure, essigsäure und benzoesäure Alkalien wirken nicht reducirend. **BRANDES** (*Ann. Pharm.* 9, 304). — Hydrothion bewirkt anfangs bloß eine Bräunung, und erst nach längerer Zeit einen braunen Niederschlag von Schwefelplatin; derselbe Niederschlag entsteht durch Hydrothion-Ammoniak, und löst sich in einem großen Ueberschuss des-



selben mit dunkelbraunrother Farbe. — Die Gränze der Reaction ändert statt bei 1 Th. Platin in 30000 Th. Flüssigkeit; der Niederschlag ist in Salzsäure löslich. FISCHER (*Schw.* 53, 108). — 1 Th. Zweifachchlorplatin, in 100 Th. Wasser gelöst und mit 25 Th. Salzsäure versetzt, wird durch Hydrothion nicht mehr gefällt. RUMSCH (*J. pr. Chem.* 13, 132). — Freie Niederschwefelsäure fällt die Platinlösungen schwarz. LANGLOIS. — Hydriod färbt sie rothbraun und schlägt nach 2 Tagen metallisches Platin in Flocken nieder, SILLIMAN (*Sill. amer. J.* 6, 326); Iodkalium färbt sie tief braunroth, gibt einen braunen Niederschlag [von Iodplatin], und erzeugt beim Erhitzen einen metallischen Ueberzug der Wandungen.

H. ROSE. 1 Th. Platin, als Chlorplatin in 10000 Flüssigkeit färbt sich mit Iodkallum erst pomeranzengelb, dann roth; bei 20000 Flüssigkeit in einigen Minuten gelb, dann roth; bei 40000 erst gelblich, dann rosenroth; bei 80000 noch deutlich rosenroth; bei 160000 nach 5 Minuten rosenroth; bei 320000 Flüssigkeit nach einiger Zeit kaum merklich rosenroth. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 8, 585). — 1 Th. Chlorplatin in 10000 Th. Wasser gibt mit Iodkalium braunrothe Färbung, dann dunkelgrüne, endlich schwarzen Niederschlag, und bei mehr Flüssigkeit eine rothe Färbung, die noch bei höchstens 1000000 Wasser erkennbar ist. WALCKER (*N. Quart. J. of Sc.* 3, 378). — Salzsäures Zinnoxidul bewirkt eine dunkelrothbraune Färbung, und nach längerer Zeit einen eben so gefärbten gallertartigen Niederschlag unter Entfärbung der Flüssigkeit. Bei verdünnter Lösung gibt salzsaures Zinnoxidul gelbe Färbung mit gelbem Niederschlag, der sich in Salzsäure mit brauner Farbe löst. Die Gränze der Färbung zeigt sich bei 1 Th. Platinoxid auf 100000 Th. Flüssigkeit; hierbei ist eine saure Zinnlösung, welche den Niederschlag gelöst behält, empfindlicher, als die neutrale. FISCHER (*Schw.* 53, 108). 1 Th. Platin (als Chlorplatin) in 10000 Th. Flüssigkeit gibt mit salzsaurem Zinnoxidul rothgelbe Färbung mit Niederschlag; bei 20000 Th. blässere rothgelbe Färbung ohne Niederschlag; bei 40000 pomeranzengelbe; bei 80000 gelbliche; bei 160000 blässgelbe und bei 320000 sehr blässgelbe Färbung. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 8, 585). — Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt das salzsaure Platinoxid stark rothgelb. Platinsalmiak, in 100000 Th. Wasser gelöst, gibt mit der Quecksilberlösung sogleich gelbe Färbung und bald einen gelben Niederschlag; bei 200000 Th. Wasser zeigt er nach einigen Minuten noch deutliche gelbe Färbung. BÖRRENA (*Schw.* 68, 292). — Bei Gegenwart von Salzsäure fallen Ammoniak, kohlen-saures Ammoniak und andere Ammoniaksalze citronengelben krystallisch-pulvrigen Zweifachchlorplatin-Salmiak, nicht merklich in Säuren, aber in viel Wasser löslich. Eben so geben Aetzkali, kohlen-saures Kali und andere Kalisalze Zweifach-Chlorplatinkalium von gleichem Aussehen und Verhalten. Dagegen gibt kohlen-saures Natron in der Kälte keinen Niederschlag, und beim Erwärmen einen braungelben von Platinoxidnatron.

Die Platinoxidsalze werden nicht gefällt durch Phosphorwasserstoffgas (Unterschied von Palladium), BÖRRENA; Eisenvitriol (Unterschied von Silber, Gold und Palladium); phosphorsaures Natron; Kiebsäure; Galläpfelaufguss; Einfach- und Aetherhalb-Cyaneisenkalium (nur dann bei Gegenwart von Salzsäure etwas Zweifach-Chlorplatinkalium niederfallen kann); Cyanquecksilber (Unterschied von Palladium).

c. Mit allen Alkalien.

## Platin und Kohle.

**Kohlenstoff-Platin.** — Platin lässt sich in Berührung mit Kohle im Essenfeuer schmelzen, CHENEVIX, DESCOTILS (*Ann. Chim.* 67, 89); doch scheint das Platin hierbei nicht sowohl Kohle, als vielmehr Silicium aufzunehmen. s. *Siliciumplatin*. — Platingefäße nehmen beim Glühen über Weingeist nur höchst wenig an Gewicht zu, was vielleicht vom Kohlenstoff abzuleiten ist; z. B. eine Schale, 6 Loth schwer, in 10 Jahren um 6 Gran. FISCHER (*Kastn. Arch.* 14, 148). — Glüht man Platin über einer einfachen Weingeistlampe, so setzt sich da, wo das Innere der Flamme mit dem Platin in Berührung kommt, ein Rufs an, bei dessen Verbrennen etwas Platin bleibt. BERZELIUS.

Erhitzt man Acechlorplatin in einer Retorte allmählig bis zum Glühen, und lässt bei abgehaltener Luft erkalten, so erhält man einen schwarzen Rückstand von  $PtC^2$ , welcher unter der Linse kein freies Platin zeigt, und, an der Luft erhitzt, nur langsam verbrennt, unter Rücklassung des Platins. Erwärmte Salpetersalzsäure löst daraus das meiste Platin auf, und lässt 12,29 Proc. Kohle, die noch etwas Platin hält. ZEISE (*J. pr. Chem.* 20, 209).

	ZEISE.		
Pt	99	89,19	88,878
$2C$	19	10,81	11,122
$PtC^2$	111	100,00	100,000

## Platin und Boron.

**Boron-Platin?** — Platin, mit Borax und Kohle erhitzt, schmilzt zu einer harten, spröden, etwas krystallischen Masse zusammen, welche, in Salpetersalzsäure aufgelöst, Boraxsäure liefert. DESCOTILS (*Ann. Chim.* 67, 88).

## Platin und Phosphor.

**Phosphor-Platin.** — a. Durch Zusammenschmelzen des Platins mit Phosphorglas und Kohlenpulver, oder indem er Phosphorstücke auf glühendes Platin warf, erhielt PELLETIER aus 100 Platin 128 Phosphorplatin, welches weiß, sehr spröde und sehr leichtflüssig war, am Stahle Funken gab, in Würfeln krystallisirte, und, an der Luft erhitzt, den Phosphor durch Verbrennen verlor.

b. Phosphor, mit schwammigem Platin in einer luftleeren Glasröhre erhitzt, vereinigte sich weit unter der Glühhitze unter lebhaftem Erglügen und mit Flamme zu einer bleigrauen, porösen, unvollkommen geschmolzenen, zum Theil in kleinen Würfeln krystallisirten Masse, die Electricität nicht leitend. Sie enthielt 82,5 Platin auf 17,5 Phosphor; sie verwandelte sich, in Chlorgas erhitzt, in Dreifachchlorphosphor und in Chlorplatin; mit chloresurem Kali erhitzt, wurde sie zum Theil unter Erglügen zersetzt. E. DAVY.

c. Beim Erhitzen von 3 Th. Platinsalmiak mit 2 Phosphor in einer mit Quecksilber gesperrten Retorte bis zum matten Rothglühen, bildete sich eine eisenschwarze, kaum metallglänzende, theils pulvrige, theils lose zusammenhängende Masse, von 5,28 spec. Gewicht, die Electricität nicht

leitend. Sie enthielt 70 Platin auf 30 Phosphor, war luftbeständig, wurde selbst von siedenden Mineralsäuren wenig angegriffen, zersetzte sich im Chlorgas, wie b, verpuffte mit chlorsaurem Kali unter dem Hammer, und zerfrass in der Weißglühhitze das Platin. E. DAVY.

#### Platin und Schwefel.

**A. Einfach-Schwefelplatin.** — 1. Man erhitzt Platinschwamm, mit gleichviel Schwefel gemengt, in einer luftleeren Glasröhre fast bis zum Rothglühen. E. DAVY. — 2. Man glüht Platinsalmiak mit doppelt soviel Schwefel in einem verschlossenen Tiegel. VAUQUELIN. — 3. Man erhitzt dasselbe Salz mit gleichviel Schwefel und geglühtem kohleisuren Natron, und entzieht nachher das Schwefelnatrium durch Wasser. VAUQUELIN. — 4. Man glüht das oxydirte Schwefelplatin (III, 730, b) im Platintiegel, bis es sich unter starkem Zischen entzündet, lässt dann den gut zugedeckten Tiegel erkalten, kocht den Rückstand mit Salpetersalzsäure, um das etwa noch vorhandene Zweifachschwefelplatin zu entfernen, wäscht und trocknet im Vacuum. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 3, 274). — 5. Man zersetzt Einfachchlorplatin durch ein Hydrothionalkali. BERZELIUS. — Nach (1) blaugraues, mattes Pulver von 6,2 spec. Gew., beim Reiben auf Papier Metallglanz annehmend, nicht die Elektrizität leitend, E. DAVY; nach (2) glänzendes, schwarzes Pulver; nach (3) feine, schwarze, glänzende Nadeln, VAUQUELIN; nach (4) blauschwarz, sandig anzufühlen, zwischen den Zähnen knirschend, von 8,847 spec. Gew., BÖTTGER. Zeigt, in verschlossenen Gefäßen geglüht, eine Art von Fluss. VAUQUELIN.

		BÖTTGER.		E. DAVY.	VAUQUELIN.	
		(4)	(1)	(2)	(3)	
Pt	99	86,09	85,51	84	84,5	83,5
S	16	18,91	14,49	16	15,5	16,5
PtS	115	100,00	100,00	100	100,0	100,0

Lässt beim Glühen an der Luft metallisches Platin. Wird durch Glühen mit Zinkfeile oder chlorsaurem Kali zersetzt. E. DAVY. — Wird durch schmelzenden Salpeter zersetzt. Kommt in einem Strom Wasserstoffgas schon bei 19° ins Glühen, und wird unter Hydrothion-Bildung zu schwammigem Platin reducirt. BÖTTGER. — Unveränderlich in Luft und Wasser, von Mineralsäuren kaum in der Siedhitze angreifbar. E. DAVY. Wird selbst durch kochende Salpetersalzsäure oder Kalilauge nicht zersetzt. Wirkt auf Weingeist an der Luft dem Platinmoor ähnlich, aber viel schwächer. BÖTTGER.

**B. Zweifach-Schwefelplatin.** — 1. Man erhitzt 3 Th. Platinsalmiak, mit 2 Schwefel gemengt, in einer mit Quecksilber gesperrten Glasretorte über der Weingeistflamme bis zum dunkeln Glühen, und unterbricht das Erhitzen bald nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat. E. DAVY. BÖTTGER vermuthet, wegen zu kurzen Erhitzens sei freier Schwefel beigemengt

geblieben. — 2. Man fällt Platinoxysalze durch Hydrothion oder Hydrothion-Alkali. Entweder leitet man Hydrothiongas durch wässriges Zweifachchlorplatinatrium, oder tröpfelt wässriges Zweifachchlorplatin in ein Hydrothionalkali (denn Hydrothion gibt mit wässrigem Zweifachchlorplatin einen Chlorplatin-haltenden, beim Erhitzen verpuffenden Niederschlag). Man wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser und trocknet ihn im Vacuum. BERZELIUS. — 3. Man mischt die Lösung von 1 Th. trockenem Zweifachchlorplatin in 4 Th. absolutem Weingeist mit 5 Th. Schwefelkohlenstoff in einer weitmündigen, zu  $\frac{2}{3}$  mit dem Gemische gefüllten, starken Flasche, stellt sie nach gutem Verschließen und Schütteln an einen schattigen Ort von mittlerer Temperatur, und schüttelt sie nach 24 Stunden, wo das Gemisch sich schwarzbraun gefärbt hat, nochmals. Nach 8 Tagen ist es zu einer schwarzen Gallerte von ätherischem Geruch erstarrt. Man wäscht diese 2mal mit 80procentigem Weingeist, um den Schwefelkohlenstoff zu entfernen, reibt sie schnell zu Brei und kocht diesen in einer Abdampfschale unter beständigem Umrühren mit viel Wasser, wobei sich ein mit blauer Flamme entzündliches Gas entwickelt, wäscht die Masse auf dem Filter so lange mit Wasser, bis das Ablaufende nicht mehr Silberlösung trübt, befreit das Filter mit seinem Inhalte durch Drücken zwischen Flicspapier schnell vom meisten Wasser, und trocknet schnell im Vacuum über Vitriolöl unter  $125^{\circ}$ . BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 3, 267).

Nach (1) dunkelstahlgraues, oft zusammenhängendes Pulver; gibt auf Papier einen dunkeln, metallglänzenden Strich, wie Schwefelspießglanz; sanft anzufühlen; spec. Gewicht ungefähr 3,5; leitet nicht die Electricität; unschmelzbar. E. DAVY. — Nach (2) dunkelbraun, nach dem Trocknen schwarz, BERZELIUS; schwarz und glänzend, FELLEBERG (*Pogg.* 50, 70). — Nach (3) schwarzgraues Pulver mit glänzenden Punkten, sandig anzufühlen, zwischen den Zähnen knirschend, von 7,224 spec. Gew. und die Electricität gut leitend. BÖTTGER.

		VAUQUE-					
		E. DAVY. LIN.		FELLEBERG.		BÖTTGER.	
		(1)	(2)	(1)	(2)	(3)	
Pt	99	75,57	72	75,81	74,68	75,11	
SS	82	24,48	28	24,69	25,37	24,89	
PtS <sup>2</sup>	131	100,00	100	100,00	100,00	100,00	

Das nach (1) erhaltene lässt, an der Luft geglüht, metallisches Platin. E. DAVY. (2) verliert bei anfangender Glühhitze 1 At. Schwefel, und lässt Einfachschwefelplatin. BERZELIUS. Die Zersetzung beginnt schon bei 225 bis 250°. BÖTTGER. — Nach (4) bereitetes zersetzt sich beim Schmelzen mit chloresurem Kali, beim Erhitzen mit Zink oder beim Schmelzen mit Kalihydrat. E. DAVY. Auch (3) wird zersetzt durch Schmelzen mit Kalihydrat, chloresurem Kali oder Salpeter; doch ist zur völligen Zersetzung wiederholtes Glühen damit nöthig. BÖTTGER. — Chlorgas zersetzt (1 u. 2) erst bei anfangendem Glühen, und zwar in Chlorschwefel und metalli-

sches Platin. FELLEBERG. — Kalium zersetzt (3) bei gewöhnlicher Temperatur, beim Zusammenkneten, unter heftiger Feuerentwicklung; Natrium wirkt erst beim Erwärmen ein.

BÖTTGER. — Von den Säuren greift nur erhitzte Salpetersäure (1) ein wenig an. E. DAVY. Rauchende Salpetersäure und vorzüglich kochende Salpetersäure zersetzt und

löst (3) langsam, aber vollständig. BÖTTGER. — Das nach (2) bereitete, im feuchten Zustande der Luft dargeboten, erzeugt Schwefelsäure, die das Filterpapier beim nachherigen Trocknen verkohlt. BERZELIUS. Ähnlich verhält sich (3). BÖTTGER. s. unten. — (2) löst sich in wässrigen Hydrothionalkalien völlig, in ätzenden unter Abscheidung von Platin und Bildung unterschwefligsauren Alkali's. BERZELIUS.

Keine zersetzende Wirkung auf (1) äußern: Luft bei gewöhnlicher Temperatur, Wasser, und die einfachen Säuren. E. DAVY. Auf (3) wirken nicht zersetzend: Wasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur; kochende concentrirte Salz- oder Schwefel-Säure, so wie Salpetersäure von 1,3 spec. Gew.; kochendes wässriges Ammoniak, Kali, kohlensaures Natron und Hydrothionammoniak. BÖTTGER.

Erhitzt man 1 Th. Platinerz mit 3 Th. kohlensaurem Natron und 3 Schwefel bis zum anfangenden Weissglühen, und zieht mit Wasser aus, so bleibt Schwefelplatin in langen morgenrothen Nadeln. PARSONZ (Ann. Chém. Phys. 55, 215). Eine Analyse ist nicht gegeben.

Leitet man Hydrothiongas durch das nach (2) gefällte Schwefelplatin, so färbt sich dieses durch Aufnahme von Hydrothion hellbraun, verliert es jedoch wieder an der Luft, womit es wieder schwarz wird. BERZELIUS.

Oxydirtes Schwefelplatin. — a. Setzt man das nach (2) durch Hydrothion erhaltene, noch feuchte Zweifach-Schwefelplatin der Luft aus, so erzeugt sich in ihm viel Schwefelsäure. BERZELIUS. [Das Platin scheint hier auf ähnliche Weise den Sauerstoff der Luft zu dem Schwefel überzuführen, wie zum Wasserstoff u. s. w.] — Diese Masse [in welcher viel freies Platin anzunehmen ist] zeigt ähnliche Wirkungen, wie anderer Platinmohr. DÖBEREINER (Schw. 38, 321). vgl. (III, 719—720). — b. Trocknet man das nach (8) dargestellte Zweifach-Schwefelplatin statt im Vacuum in einer Schale bei 50 bis 62° unter Umrühren an der Luft, bis es sich in einen feinen Staub verwandelt hat, und dann in einer kleinen Retorte bei 100°, so erhält man ein sammetschwarzes Pulver, mit wenigen hellen Punkten, von ungefähr 6,288 spec. Gew., 60,29 Proc. Platin haltend, von sehr saurem Geschmack, an Wasser viel Schwefelsäure abtretend. Es entzündet sich im offenen Tiegel bei 250° mit Zischen und dunkel violetter Flamme, und glüht dann fort, unter Bildung schwefliger Säure. Lässt man in der Luft über 25° einem Strom von Wasserstoffgas darauf wirken, so wird es warm, oft unter Knistern glühend, entwickelt Hydrothion und lässt schwammiges Platin.

BÖTTGER.

C. Schwefligsaures Platinoxydul? — Das nach (8) dargestellte violette Platinoxydul (III, 722—723) löst sich leicht und reichlich in wässriger schwefliger Säure. Die farblose Lösung, welche, wenn sie bei abgehaltener Luft bereitet wurde, weder Schwefelsäure, noch Unterschwefelsäure hält, lässt beim Verdunsten ein farbloses, gummiartiges, Lackmus rühendes Salz. Dieses zerfällt beim Glühen in Vitriolöl und metallisches Platin. Es wird weder durch Salz- noch durch Schwefel-Säure zersetzt. Es löst sich leicht in Wasser und

Weingeist. Seine wässrige Lösung wird durch salzsaures Zinnoxidul dunkelbraunroth gefärbt, unter Freiwerden von viel schwefliger Säure. Aus wässrigem Chlorgold fällt sie Gold unter Bildung von Zweifachchlorplatin und Schwefelsäure. — Das Salz bildet mit mehreren schwefligsauren Salzen farblose, luftbeständige, schwieriger lösliche Doppelsalze.

DÖBEREINER (*J. pr. Chem.* 15, 315). — DÖBEREINER erklärt das Salz nach der quantitativen Bestimmung der bei der Zersetzung durch Chlorgold erhaltenen Producte für  $\text{PtO}_2, 2\text{SO}_2$ . — Sollte es nicht  $\text{PtO}, \text{SO}_2$  sein? Hierfür spricht die Farblosigkeit des Salzes und der Umstand, dass Platinoxyd durch schweflige Säure zu Oxydul reducirt wird, so wie, dass das von DÖBEREINER angewandte violette Präparat nach seiner frühern Annahme (*Pogg.* 28, 183) nicht Oxyd, sondern Oxydul ist, was auch seiner Bereitungsweise entspricht. — Platinoxydul [nach (1) bereitet?], in Wasser vertheilt, durch welches schwefligsaures Gas geleitet wird, löst sich langsam auf; aus der grünbraunen Lösung fällt kohlensaures Natron schwefligsaures Platinoxydulnatron. LITTON u. SCHNEDERMANN (*Ann. Pharm.* 42, 319).

**D. Schwefelsaures Platinoxydul.** — 1. Das aus seiner Auflösung in Kali durch Schwefelsäure gefällte und gewaschene Platinoxydulhydrat löst sich nach dem Abgießen der salzigen Flüssigkeit in verdünnter Schwefelsäure mit sehr dunkelbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser mehr roth, und, so wie sich das Oxydul mehr oxydirt, allmählig heller wird. BERZELIUS. — 2. Durch längeres Erhitzen des Einfachchlorplatins mit viel Vitriolöl, bis die Flüssigkeit nicht mehr Silberauflösung trübt, und Abdampfen erhält man eine schwarze, nicht krystallisirte Masse, welche an der Luft zerfließt, und mit wenig Wasser eine schwarze, mit mehr Wasser eine gelbgrüne Auflösung liefert. Diese verdunkelt sich anfangs durch Kali oder Natron, entfärbt sich aber nach einigen Tagen unter Absatz schwarzen Platinoxydulhydrats. VAUQUELIN. — Die dunkelbraune Lösung des schwefelsauren Platinoxyduls setzt bei einer gewissen Concentration metallisches Platin ab. LITTON u. SCHNEDERMANN.

**E. Schwefelsaures Platinoxyd.** — Bringt man Platinblättchen in die Retorte, aus welcher Vitriolöl rectificirt wird, so erhalten sie ein krystallisches Ansehen, und färben den Rückstand in der Retorte durch gebildetes schwefelsaures Platinoxyd braungelb. FISCHER (*Kastn. Arch.* 14, 149). [Hielt das Vitriolöl Salpetersäure?] — 1. Man löst Platinoxydhydrat in Schwefelsäure auf. — 2. Man dampft die Lösung von Zweifachchlorplatin in wenig Wasser mit hinreichender Schwefelsäure zur Trockne ab. BERZELIUS. — 3. Man dampft über durch Hydrothion gefälltem Schwefelplatin rauchende Salpetersäure ein Paar Mal zur Trockne ab. E. DAVY. — Schwarze, glänzende, poröse, der Zuckerkohle ähnliche Masse; schmeckt sauer, metallisch und etwas scharf; röthet schwach Lackmus. E. DAVY.

		BERZELIUS.		E. DAVY.
PtO <sub>2</sub>	115	58,97	58,777	73,7
2SO <sub>3</sub>	80	41,03	41,223	26,3
PtO <sub>2</sub> , 2SO <sub>3</sub>	195	100,00	100,000	100,0

Lässt in der Glühhitze metallisches Platin unter Entwicklung von Sauerstoffgas, schwefliger Säure und rauchendem Vitriolöl. E. DAVY. — An der Luft schnell zerfließend, in Wasser mit dunkelbrauner Farbe, auch in wässriger Phosphorsäure, Salzsäure, Salpetersäure und in Weingeist und Aether löslich. E. DAVY. — Kali fällt aus der wässrigen Lösung ein basisches Doppelsalz. BERZELIUS. Alkalien geben keinen Niederschlag von Platinoxyd. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 23, 37).

F. *Schwefelkohlenstoff - Zweifachschwefelplatin.* — PtS<sub>2</sub>, 2CS<sub>2</sub>. — Wässriges Schwefelkohlenstoff-Schwefelcalcium erzeugt mit Platinoxydsalzen einen schwarzbraunen, im Ueberschusse des Calciumsalzes mit braungelber Farbe löslichen Niederschlag, der nach dem Trocknen fast schwarz ist, und bei der Destillation Schwefelkohlenstoff, dann Schwefel liefert und Einfachschwefelplatin lässt. BERZELIUS.

#### Platin und Selen.

*Selen-Platin.* — Das Selen vereinigt sich beim Erhitzen leicht und unter lebhafter Feuerentwicklung mit dem schwammigen Platin zu einem grauen, nicht schmelzbaren Pulver, welches vor dem Löthrohre alles Selen in oxydierter Gestalt verliert. BERZELIUS.

#### Platin und Iod.

A. *Einfach-Iodplatin.* — Man erwärmt, durch Erhitzen des Zweifachchlorplatins erzeugtes, und mit Weingeist ausgewaschenes Einfachchlorplatin mit wässrigem Iodkalium  $\frac{1}{4}$  Stunde lang und wäscht und trocknet das gebildete schwarze Pulver. In der Kälte erfolgt keine Einwirkung. — Zartes schwarzes Pulver, sich wie Kienrufs an die Finger hängend, geruchlos, geschmacklos, luftbeständig. LASSAIGNE.

		LASSAIGNE, im Mittel.	
Pt	99	44	43,95
J	126	56	56,05
PtJ	225	100	100,00

Verliert ungefähr beim Siedpunkte des Quecksilbers sein Iod, während Platinschwamm bleibt. Wird durch Kali- oder Natron-Lauge in Platinoxydul verwandelt, von welchem sich ein Theil als schwarzes Pulver abscheidet, während der andere im Alkali und Iodkalium oder Iodnatrium gelöst bleibt. Liefert bei der Digestion mit Ammoniak ein dunkelgelbgrünes Pulver, aus Platinoxydul, Iodplatin und Ammoniak bestehend, und beim Erhitzen Wasser, Ammoniak, Iod und Hydriodammoniak entwickelnd. Tritt an kaltes wässriges Hydriod-

von 1,036 spec. Gew. allmählig Zweifachiodplatin ab, während Platin ungelöst bleibt. Verhält sich ähnlich gegen heißes wässriges Iodkalium, welches etwas Zweifachiodplatin mit gelber Färbung aufnimmt, aber das meiste Einfachiodplatin unzersetzt lässt. — Concentrirte Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure, so wie Wasser und Weingeist sind ohne Wirkung. **LASSAIGNE** (*J. Chim. med.* 8, 708; auch *Ann. Chim. Phys.* 51, 118).

**B. Anderthalb-Iodplatin?** — Man fällt überschüssiges verdünntes salzsaures Platinoxyd durch Iodkalium, befreit den Niederschlag vom beigemengten Chlorplatinokalum durch Waschen mit viel heißem Wasser, und trocknet. — Schwarz. — Entwickelt bei 121° viel Iod, und noch unter der Glühhitze alles. Löst sich in Salpetersäure unter Freiwerden des Iods. Tritt an kochendes Wasser wenig Iod ab. Färbt sich unter Ammoniak erst grünlich, dann braun, dann roth; die darüber stehende Flüssigkeit gibt beim Abdampfen kleine Krystalle. Löst sich in Kalilauge zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Neutralisiren mit Salpetersäure blassroth, und beim Uebersättigen damit entfärbt wird. Löst sich leicht mit weinrother Farbe in wässrigem Iodkalium, so wie in Hydriod. Kalte Schwefel-, Salz- und Salpeter-Säure, so wie Wasser, Weingeist und Aether sind ohne Wirkung. **KANE** (*Phil. Mag.* J. 2, 197). — [Vielleicht nur ein Gemenge von Einfach- und Zweifach-Iodplatin, aus letzterem durch das anhaltende Auswaschen mit kochendem Wasser gebildet.]

			<b>KANE.</b>
2Pt	198	34,38	35
8J	378	65,62	65
Pt <sub>2</sub> J <sub>3</sub>	576	100,00	100

**C. Zweifach-Iodplatin.** — Platinschwamm, mit trockenem Iod erhitzt,\* verbindet sich unvollkommen; beim Erhitzen mit Iod und Wasser, oder mit Hydriod und Salpetersäure, wird er nicht verändert. — Die wässrigen Lösungen von Zweifachchlorplatin und Iodkalium geben in der Kälte ein tief rothes, klares Gemisch, welches sich beim Erwärmen bräunt und trübt, und das Zweifachiodplatin, je nach der Concentration des Gemisches, in Flocken oder als Krystallpulver absetzt, welches mit kochendem Wasser gewaschen und getrocknet wird. Hält die Platinlösung freie Salzsäure, so entwickelt sich beim Erwärmen des Gemisches Ioddampf. — Schwarzes Pulver, bald dem Kohlenpulver ähnlich, bald krystallisch, wie Braunsteinpulver; geruchlos und geschmacklos. **LASSAIGNE.**

			<b>LASSAIGNE.</b>
Pt	99	28,21	28,09
2J	252	71,79	71,91
Pt <sub>2</sub> J <sub>3</sub>	351	100,00	100,00

Fängt über 131° an, Ioddampf zu entwickeln, und lässt endlich Platin. Treibt man durch behutsames Erhitzen bloß einen Theil des Iods aus, so bleibt nicht Einfachiodplatin, sondern ein Gemenge von Platin und Zweifachiodplatin. — Löst sich in wässrigem Chlor allmählig zu salzsaurem Platinoxyd; während das Iod frei wird, oder, bei mehr Chlor, Chloriod bildet. Wird durch kaltes Vitriolöl nicht zersetzt, entwickelt beim Erhitzen damit Iod, wie beim Erhitzen für sich. Wird durch kochendes Wasser nicht zersetzt; verändert sich nicht in wässrigem Iod. — Verbindet sich mit basischen Iodmetallen zu krystallisirbaren Iodsalzen. — Löst



nich in Weingeist mit gelbgrüner Farbe und unter einiger Zersetzung. s. Weingeist. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 5, 334; 8, 712).

**D. Hydriod-Zweifachiodplatin.** — Kaltes verdünntes Hydriod, mit Zweifachiodplatin 24 Stunden zusammengestellt, bildet eine schön rothe Lösung, welche beim Verdunsten im Vacuum oder in einer lufthaltigen Glocke über Kalk Krystalle liefert. — Diese sind rothschwarze, metallglänzende Nadeln, federförmig vereinigt; geruchlos, von etwas schrumpfendem, nicht sauren Geschmack. — Sie entwickeln im trocknen Vacuum langsam etwas Hydriod; bei 100° mehr, aber nicht alles, und gehen dann, noch stärker erhitzt, hydriodige Säure und Iod, während Platin bleibt. Sie werden an der Luft wenig feucht, und lösen sich sehr leicht in Wasser. Die dunkel weinrothe Lösung, mit viel Wasser verdünnt, setzt allmählig das Zweifachiodplatin ab, schneller im Sonnenlichte; Chlor fällt aus ihr Iod und Iodplatin; Alkalien bilden mit der Lösung sogleich Iodsalze. LASSAIGNE.

	Krystallisirt.		LASSAIGNE.
PtJ <sub>3</sub>	351	73,48	73,45
HJ	127	26,57	26,55
PtJ <sub>2</sub> , HJ	478	100,00	100,00

**E. Iodsaures Platinoxyd.** — Iodsäure gibt mit salzsaurem Platinoxyd einen gelben, etwas in Wasser löslichen Niederschlag. PLEISCHL.

#### Platin und Brom.

**A. Zweifach-Bromplatin.** — Kaltes Brom wirkt nicht auf Platin, BALARD; auch nicht Bromdampf, über glühenden Platindrath geleitet, LIEBIG. — Man löst Platin in einem Gemisch von Hydrobrom und Salpetersäure und dampft die Lösung (bei 70°, BONSDORFF) zur Trockne ab. BALARD. — Braune Krystallmasse, in wässriger Lösung Lackmus röthend. BONSDORFF. — Zerfällt beim Glühen in seine Bestandtheile. BALARD. — Zerstieflisch, RAMMELSBURG; löst sich in Wasser mit rothgelber Farbe. Bildet mit basischeren Brommetallen, welche seine lackmusröthende Wirkung aufheben, tief rothgefärbte Bromsalze (*Bromplatinate*). BONSDORFF (*Pogg.* 19, 348).

**B. Bromsaures Platinoxyd.** — Fällt man wässriges schwefelsaures Platinoxyd durch bromsauren Baryt, so erhält man ein gelbes Filtrat, welches beim Verdunsten im Wasserbade bald Sauerstoffgas und Bromdampf entwickelt, und endlich zu braunem, krystallischen Zweifachbromplatin erstarrt. RAMMELSBURG (*Pogg.* 55, 86).

#### Platin und Chlor.

**A. Einfach-Chlorplatin.** — 1. Man erhitzt das gepulverte Zweifachchlorplatin in einer im Sandbade befindlichen Porcellanschale unter öfterem Umrühren bis zur Schmelzhitze des

**Zinn.** **BERZELIUS.** **VAUQUELIN** entzieht das etwa unzersetzt gebliebene Zweifachchlorplatin durch Wasser. — 2. Erhitzt man so gelinde, dass ein größerer Theil des Zweifachchlorplatin unzersetzt bleibt, so löst sich der Rückstand völlig in Wasser zu einer dunkelbraunen, fast undurchsichtigen Flüssigkeit, weil das Einfachchlorplatin durch Vermittlung des Zweifachchlorplatin in Wasser löslich gemacht wird. Ersteres fällt beim Abdampfen der Lösung einem um so größeren Theile nach als braunes Pulver nieder, je mehr man die Flüssigkeit concentrirt, und wenn man zur Trockne abdampft, und mit kaltem Wasser auszieht, so bleibt fast alles braune Pulver ungelöst. Dieses hat, seiner verschiedenen Farbe ungeachtet, mit dem grüngrauen Einfachchlorplatin einerlei Zusammensetzung, zeigt sich aber viel leichter in Salzsäure löslich. Dieses braune Pulver löst sich, nach dem Abgießen der Flüssigkeit, welche das Zweifachchlorplatin hält, nicht mehr in Wasser; aber in der Flüssigkeit löst es sich wieder beim Erwärmen und Wasserzusatz. **MAGNUS** (*Pogg.* 14, 239). — (1) grüngraues Pulver, welches sich, gleich einem fetten Körper, kaum mit Wasser benetzen lässt. **BERZELIUS.** (2) braunes Pulver. **MAGNUS.**

		<b>BERZELIUS.</b>		<b>MAGNUS.</b>		<b>VAUQUELIN.</b>	
		(1)	(1)	(2)	(1)		
Pt	99	73,66	73,3	78,62	74,05	72,5	
Cl	35,4	26,34	26,7	26,38	25,95	27,5	
PtCl	184,4	100,00	100,0	100,00	100,00	100,0	

Zersetzt sich in der Hitze in Chlorgas und Platin. Gibt mit wässrigem Kali Platinoxidulhydrat und Chlorkalium; verwandelt sich durch kochende Salpetersalzsäure und bei Zutritt der Luft auch durch Salzsäure in wässriges Zweifachchlorplatin. Unveränderlich in Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser. **BERZELIUS.**

**B. Salzsaures Einfachchlorplatin, oder saures salzsaures Platinoxidul.** — Durch Auflösen des Einfachchlorplatin in kochender concentrirter Salzsäure bei abgehaltener Luft. **BERZELIUS, VAUQUELIN.** Das braune Einfachchlorplatin löst sich viel leichter, als das graue. **MAGNUS.** Die purpurrothe Lösung lässt beim Abdampfen braunes, in Wasser unlösliches Einfachchlorplatin; Natron fällt aus ihr schwarzes Oxidulhydrat. **VAUQUELIN.**

**C. Zweifach-Chlorplatin.** — Wasserfreies tropfbares Chlor wirkt auf Platindrath nicht ein. **Kemp.** Wässriges Chlor löst das Platin langsam. — 1. Man löst Platin in concentrirter Salpetersalzsäure und dampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne ab. Zur Auflösung des Platin ist die Gegenwart von salpetriger Säure erforderlich: Platinschwamm wird selbst bei 125° nicht angegriffen durch ein Gemisch von reiner Salpetersäure (d. h. solcher, die frei von salpetriger ist) und chlorsaurem Kali. Auch nicht durch ein hinreichend verdünntes kaltes Gemisch von reiner Salpetersäure und Salzsäure, aber bei Zusatz von salpetrigsaurem Kali entsteht sehr langsam Chlorplatin-

**Kalium.** MILLON (*Compt. rend.* 14, 906). — 2. Man leitet durch in warmem Wasser vertheilten Platinsalmiak so lange Chlorgas, bis alles Ammoniak zerstört ist, und dampft wieder ab. VAUQUELIN. Hierbei kann sich der gefährliche Chlorstickstoff bilden.

Dunkelrothbraune Masse; röthet, in Wasser gelöst, Lackmus, schmeckt sehr schrumpfend und färbt die Haut braunschwarz.

Pt	99	98,30	BERZELIUS. VAUQUELIN.	
			58,01	47
2 Cl	70,8	41,70	41,99	58
PtCl <sub>2</sub>	169,8	100,00	100,00	100

Die Angabe von BERZELIUS ist aus Dessen Analyse des Chlorplatin-Kaliums berechnet. — VAUQUELIN vermuthet, dass sein Chlorplatin nicht völlig von Säure und Wasser befreit war.

Entwickelt in der Hitze Chlor, wobei es anfangs zu Einfachchlorplatin, dann zu Platin wird. BERZELIUS. Das Platin verliert das Chlor viel schwieriger, als das Gold; erhitzt man daher ein Gemisch beider Chlorometalle behutsam, so lässt sich durch Wasser das unzersetzte Zweifachchlorplatin ausziehen, während das Gold zurückbleibt. GM. — Schwefligsaures Gas, durch die wässrige Lösung geleitet, so wie schwefligsaures Alkali, entfärbt sie durch Ueberführung des Zweifachchlorplatins in Einfachchlorplatin. Die Lösung, durch welche 8 Stunden lang schwefligsaures Gas geleitet wurde, ist dunkelbraun, und gibt mit Ammoniak den grünen, von MAGNUS entdeckten Niederschlag (NH<sub>3</sub>, PtCl); aber beim Kochen oder längeren Stehen entfärbt sie sich, und wird dann nicht mehr durch Ammoniak gefällt. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 23, 23). Die durch schwefligsaures Ammoniak oder Kali entfärbte Lösung wird nicht durch Ammoniaksalze oder durch Kochen mit Kali gefällt. An der Luft färbt sie sich wieder gelb. LIEBIG (*Pogg.* 17, 108). Durch Erwärmen der mit schwefliger Säure gesättigten Platinlösung wird die Entfärbung beschleunigt; wie die freie schweflige Säure wirken ihre Verbindungen mit Ammoniak oder Kali; aber ein Ueberschuss derselben veranlasst einen weissen körnigen Niederschlag. BERTHIER (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 82). — Die Lösung des Zweifachchlorplatins in Weingeist verliert allmählig die Eigenschaft, Kalisalze zu fällen, durch Bildung des entzündlichen Platinchlorids von ZEISE. Die ätherische Lösung wird nach GEHLEN (*A. Gehl.* 3, 571) im Lichte unter Absatz von Platin blassgelb. — Die wässrige Lösung wird im Dunkeln weder durch überschüssiges kohlensaures Natron, noch durch Kalk gefällt; setzt aber im Lichte Verbindungen des Platinoxyds mit Natron oder Kalk ab. s. u. Wegen der übrigen Reactionen vgl. die der *Platinoxydsalze* (III, 725).

**Gewässertes Zweifachchlorplatin.** — Die abgedampfte wässrige Lösung erstarrt beim Abkühlen in, vom Mittelpunkt des Gefäßes ausstrahlenden, braunrothen Nadeln, 36,91 Proc. Platin haltend, also = PtCl<sub>2</sub>, 10Aq. MATHER (*Sill. amer. J.* 27, 262).

**Wässriges Chlorplatin, oder salzsaures Platinoxyd.** — Die gewöhnliche Platinlösung. Das Zweifachchlorplatin löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung. Die Lösung ist in reinem Zustande bräunlichgelb. Die mehr braune Farbe, welche sie gewöhnlich besitzt, rührt von Iridium her; auch ertheilt beigemischtes Einfachchlorplatin eine dunkelbraune Farbe; z. B. wenn man die

Platinlösung nach dem Abdampfen bis zur anfangenden Chlorentwicklung erhitzt, und die Masse wieder in Wasser löst. **BERZELIUS.**

**D. Chlorplatin-Schwefelplatin?** — Aus der Lösung des Platins in Salpetersalzsäure fällt Hydrothion ein Gemisch von Schwefelplatin und Chlorplatin, welches beim Erhitzen stellenweise verpufft. **BERZELIUS (Lehrb.).**

**E. Chlorplatin-Iodplatin?** — Dampft man die salzsaure Platinlösung mit überschüssigem Hydriod zur Trockne ab, wobei Salzsäure entweicht, und erhitzt den Rückstand auf 149°, wobei das überschüssige Hydriod nebst etwas Chloriod verdunstet, so bleibt ein Gemisch von Zweifachchlorplatin und Zweifachiodplatin als schwarzes Pulver. Eine Analyse gab: 32,50 Proc. Platin, 59,61 Iod, 7,08 Chlor (Verlust 0,86). — Das Gemisch entwickelt zwischen 205 und 315° braungelbe Dämpfe von Chloriod und violette von Iod, und lässt schwammiges Platin. Es löst sich mit rother Farbe in wässrigem Kali, daraus durch Schwefelsäure unverändert fällbar. Es löst sich nicht in Wasser, und wenig in Weingeist. **MATHER (Sill. amer. J. 27, 257).**

**F. Stickoxyd-Zweifachchlorplatin?** — Man dampft die Lösung des Platins in Salpetersalzsäure unter öfterem Zusatz von Salpetersalzsäure so weit ab, dass die Flüssigkeit beim Erkalten zur Hälfte krystallisirt, sammelt die Krystalle auf dem Filter und presst sie zwischen Papier aus. — Pomeranzengelbe kleine Krystalle. — Sie verlieren bei 100° kein Wasser. Sie zerfließen schnell an der Luft; mit Wasser übergossen lösen sie sich als Zweifachchlorplatin unter lebhaftem, vom Stickoxydgas herrührenden Aufbrausen. **ROGERS u. BOYK (Phil. Mag. J. 17, 397; auch J. pr. Chem. 26, 150).**

	ROGERS u. BOYK.
Pt	41,26
Cl	46,89
NO <sub>2</sub>	4,89
HO und Verlust	9,96
	<hr/> 100,00

Die Analyse lässt keine Berechnung zu.

Auch ich erhielt diese Verbindung bei mehrtägiger Digestion von Platinschwamm mit Salpetersalzsäure in einer mit Glas bedeckten Schale auf dem Wasserbade und nachherigem Erkalten. Unter der braunen Mutterlauge befanden sich neben ungelöstem Platinschwamm gelbe körnige Krystalle, welche beim Uebergießen mit Wasser in einem lufthaltigen Gefäße rothe Dämpfe, und in einem mit Kohlensäure gefüllten farbloses Stickoxydgas entwickelten.

#### Platin und Fluor.

**Zweifach-Fluorplatin und flusssaures Platinoxyd.** — Man tröpfelt in die, keinen Ueberschuss von Säure haltende, wässrige Lösung des Zweifachchlorplatins so lange die des Fluorkaliums, als Zweifach-Chlorplatinkalium niedersfällt, filtrirt, dampft ab, nimmt das Fluorplatin in Weingeist auf, wobei noch etwas Chlorplatinkalium zurückbleibt, und dampft die weingeistige Flüssigkeit, mit Wasser vermischt, wieder ab. Es bleibt bei schwachem Erhitzen eine nicht krystallische, gelbe, klare Masse, welche sich wieder völlig in Wasser löst; bei 60° dagegen wird die Masse dunkelbraun, und lässt beim Auflösen in Wasser ein braunes basisches Salz zurück. — Verbindet sich mit den Fluormetallen der Alkalien zu Fluorsalzen. **BERZELIUS.**

*Gmelin, Chemie B. III.*

## Platin und Stickstoff.

A. *Salpetersaures Platinoxydul*. — Das Platinoxydulhydrat löst sich in verdünnter Salpetersäure mit grünbrauner Farbe auf, welche beim Abdampfen bis zur Trockne fast schwarz erscheint; die Lösung enthält jedoch auch viel Oxyd, welches sich allmählig in um so größerer Menge erzeugt, je mehr die Säure vorherrscht. **BERZELIUS.**

B. *Salpetersaures Platinoxyd*. — 1. Man löst Platinoxydhydrat in Salpetersäure. — 2. Man zersetzt schwefelsaures Platinoxyd durch die genau entsprechende Menge von salpetersaurem Baryt, und filtrirt. — 3. Man fügt zu salpetersaurem Platinoxyd so lange Salpeter, als sich Zweifach-Chlorplatinalkalium absetzt.  $3\text{PtCl}_2 + 2(\text{KClO}_3, \text{NO}_3) = 2(\text{KCl}, \text{PtCl}_2) + \text{PtO}_2, 2\text{NO}_3$ ; hiernach bleibt  $\frac{1}{2}$  des Platins als salpetersaures Oxyd gelöst. Die abgeglichene dunkelbraune Flüssigkeit gibt beim Abdampfen eine honigdicke Masse, welche nach stärkerem Abdampfen sich in Wasser nur theilweise löst, unter Zurücklassung eines basischen Salzes. **BERZELIUS.**

C. *Platinoxydul-Ammoniak*. — a. *Mit 2 At. Ammoniak*. —  $2\text{NH}_3, \text{PtO}, \text{HO}$ . — In Folge der Entdeckung des Einfachchlorplatin-Ammoniaks (III, 745) durch **MAGNUS** entdeckte **GAOS** Salze, in welchen als Basis angenommen werden kann:  $2\text{NH}_3, \text{PtClO}$  (*Platinbasis von GAOS*); und **REISER** 2 andere Reihen von Salzen, deren eine  $2\text{NH}_3, \text{PtO}$  als Basis hält (*Reiser's erste Platinbasis*), die andere  $\text{NH}_3, \text{PtO}$  (*Reiser's zweite Platinbasis*). Es lassen sich für diese Basen noch andere Formeln geben, z. B. nach **BERZELIUS** für die Basis von **GAOS**:  $\text{NH}_3, \text{PtCl} + \text{NH}_4\text{O}$ , und für die erste von **REISER**:  $\text{NH}_3, \text{Pt} + \text{NH}_4\text{O}$ . — Man fällt die Lösung des schwefelsauren Salzes ( $2\text{NH}_3, \text{PtO}, \text{SO}_3$ ) durch eine angemessene Menge von Barytwasser, und dampft das Filtrat bei abgehaltener Luft und zuletzt im Vacuum über Vitriolöl ab, bis sie zu einer aus weissen Nadeln bestehenden Masse erstarrt, die nach völligem Austrocknen undurchsichtig wird. — Die so getrocknete Krystallmasse hält 1 At. Wasser =  $2\text{NH}_3, \text{PtO} + \text{HO}$ . Nach **BERZELIUS** =  $\text{NH}_3, \text{PtO} + \text{NH}_4\text{O}$ . Sie schmeckt sehr alkalisch und wirkt ätzend wie Kali, und ihre Lösung zieht gleich diesem aus der Luft begierig die Kohlensäure an, und zersetzt auch den Stärkezucker nach Art des Kali's. **REISER**. Aus salpetersaurer Silberlösung fällt sie gleich dem Kali Silberoxyd. **PEYRONE**. — Die Krystallmasse schmilzt bei  $110^\circ$ , verliert unter starkem Aufblähen 1 At. Ammoniak nebst 1 At. Wasser, und lässt  $\text{NH}_3, \text{PtO}$ . **REISER**. — Sie zerfließt an der Luft, und ihre wässrige Lösung entwickelt selbst beim Kochen kein Ammoniak. **REISER**. Bildet mit 1 At. Sauerstoffsäure völlig neutrale Salze, aus welchen es durch stärkere Basen wieder als solches frei gemacht wird. Die Lösung dieser Salze setzt bei längerem Stehen metallisches Platin ab, ohne dass sich ein Ammoniaksalz bildet; also gibt es vielleicht auch ähnliche Salze, welche statt des Platinoxyduls Oxyd halten. **REISER**. Wenig in Weingeist löslich. **PEYRONE**.

**b. Mit 1 At. Ammoniak.** —  $\text{NH}_3, \text{PtO}$ . — Bleibt beim Erhitzen der Verbindung a über  $110^\circ$  als eine grauliche Masse. — Dieselbe zersetzt sich, in einer Retorte auf  $200^\circ$  erhitzt, ruhig in Stickgas, Ammoniak, Wasser und Platin. Hierbei entsteht anfangs vielleicht  $\text{Pt}^3\text{N}$ , welches dann in Stickgas und Platin zerfällt:  $3(\text{NH}_3, \text{PtO}) = \text{Pt}^3\text{N} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{NH}_3$ . Wird sie aber bei Luftzutritt an einem Punkte auf  $200^\circ$  erhitzt, so erglöh sie von hieraus unter Zischen. Das schwammige Platin veranlaßt hier die Verbrennung des Wasserstoffs im Ammoniak durch den Sauerstoff der Luft, wie es auf mit Luft gemengtes Wasserstoffgas wirkt. — Diese Basis ist unlöslich in Wasser und Ammoniak, und liefert mit Säuren verpuffende, nicht in Wasser lösliche Salze. **REISERT.**

**D. Platinoxyd-Ammoniak.** — *Knallplatin*. — 1. Man zersetzt Platinsalmiak durch wässriges Kali. Der Niederschlag bedarf zum Detoniren einer höhern Temperatur und verpufft nicht so heftig, wie Knallgold und Knallsilber. **PROUST** (*N. Gehl.* 1, 348). — Nach **DÖBEREINER** (*Gibb.* 72, 194) enthält der strohfarbene Niederschlag auf 3 At. Oxyd 1 At. Ammoniak, und er verpufft schwach beim schnellen, stark beim langsamen Erhitzen.

2. Man löst Platinsalmiak in sehr überschüssigem wässrigen Kali und schlägt aus dem Filtrate durch Neutralisiren mit Salzsäure das Knallplatin nieder. Es verpufft schwach bei raschem, stark bei langsamem Erhitzen. **FOURCROY** u. **VAUQUELIN** (*N. Gehl.* 1, 348).

3. Man fällt wässriges schwefelsaures Platinoxyd durch Ammoniak, kocht den Niederschlag mit Kalilauge, wäscht und trocknet. — Braunes, luftbeständiges Pulver. — Hält 73,75 Proc. Platin, mit 8,75 Sauerstoff verbunden, 9,00 Ammoniak und 8,50 Wasser. Es verpufft nicht durch Reibung oder Stoß und nicht durch den elektrischen Funken, dagegen heftig beim Erhitzen bis zu  $205^\circ$ . Wird durch wässriges Chlor in salzsaures Ammoniak und salzsaures Platinoxyd verwandelt. gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure das (III, 724) beschriebene besondere Platinoxyd, löst sich in Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe und ohne Gasentwicklung auf, und wird nicht merklich von Salzsäure angegriffen. **E. DAVY** (*Schw.* 19, 91).

**E. Kohlensaures Platinoxydul-Ammoniak.** — In Wasser gelöstes  $2\text{NH}_3, \text{PtO}$  geht an der Luft zuerst in  $2\text{NH}_3, \text{PtO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$  über, dann in  $2\text{NH}_3, \text{PtO}, 2\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ . **REISERT.** Erstere Verbindung entsteht auch bei der Zersetzung von  $2\text{NH}_3, \text{PtCl}$  durch wässriges einfach-kohlensaures Kali. **PEYRONNE.**

**F. Zweifachschwefelplatin-Hydrothionammoniak oder Zweifach-Schwefelplatinammonium.** — Das durch Hydrothion gefällte Schwefelplatin löst sich mit rothbrauner Farbe in Hydrothion-Ammoniak auf, daraus durch Säuren mit derselben Farbe fällbar. **BERZELIUS.**

**G. Schwefligsaures Platinoxydul-Ammoniak.** —  $\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_2 + \text{PtO}, \text{SO}_2$ . — Fällt weiß und krystallisch nieder, wenn man

die durch schwefligsaures Gas entfärbte Zweifachchlorplatin-Lösung mit Ammoniak neutralisirt und mit absolutem Weingeist mischt. Das durch Waschen mit Weingeist gereinigte Salz löst sich leicht in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit, welche mit salpetersaurem Silberoxyd einen besondern, vom Chlorsilber verschiedenen Niederschlag gibt, und durch Kali nicht gefällt wird. Auch mit Hydrothion-Alkali gibt sie keinen Niederschlag; aber hierauf zugefügte Salzsäure bewirkt einen gelben, beim Erhitzen des Gemisches sich bräunenden, dann schwärzenden Niederschlag. LIEBIG (*Pogg.* 17, 108 und *Ann. Pharm.* 23, 28); BÖCKMANN (*LIEBIG traité de Chim. org.* Paris 1840, 102).

Leitet man durch wässriges Zweifachchlorplatin so lange schwefligsaures Gas, bis sie mit Salmiak keinen Niederschlag mehr gibt, überlässt sie in einer verschlossenen Flasche einige Tage sich selbst, und fügt Ammoniak hinzu, so entstehen wenigstens 3 Verbindungen, aus schwefliger Säure, Platinoxidul und Ammoniak bestehend: a. Fast unlöslich in Wasser; wird durch Salzsäure unter Entwicklung schwefliger Säure in eine Chlorverbindung verwandelt, welche aus glänzenden citronen- oder pomeranzen-gelben Krystallen besteht. — b. Leichter löslich, beim Erkalten in wasserhellen Nadeln anschliessend; verhält sich gegen Salzsäure wie a. — c. Sehr leicht löslich, beim Abdampfen nicht krystallisirend, sondern sich als weißes Pulver absetzend; liefert bei der Behandlung mit Salzsäure ein gelbes Pulver, dem gelben Körper  $\text{NH}^3, \text{PtCl}$  (III, 744) ähnlich. PEYRONE.

H. Schwefelsaures Platinoxidul-Ammoniak. — a. Mit 2 At. Ammoniak. —  $2\text{NH}^3, \text{PtO}, \text{SO}^3$ . — a. Gelbes. — 1. Man zersetzt REISER's in Wasser gelöste Chlorverbindung ( $2\text{NH}^3, \text{PtCl}, \text{HO}$ ) durch schwefelsaures Silberoxyd, und dampft das Filtrat zum Krystallisiren ab. REISER. — 2. Man zersetzt dieselbe Chlorverbindung durch mäßig starke Schwefelsäure, wobei sich Salzsäure entwickelt. PEYRONE. — Krystallisirt leicht; ist neutral gegen Pflanzenfarben. REISER. Stets gelb gefärbte, durchsichtige Quadratoktaeder. PEYRONE.

β. Farbloses. — Man zersetzt die wasserhelle krystallische Chlorverbindung PEYRONE's,  $2\text{NH}^3, \text{PtCl}$  (III, 742), durch mäßig starke Schwefelsäure. Jeder Tropfen der Säure, in die Lösung der Chlorverbindung gebracht, fällt weißes perlglänzende Schuppen eines sauren Salzes, welche aber beim Lösen in warmem Wasser und Erkalten Krystalle des einfachsauren Salzes geben, während die überschüssige Schwefelsäure im Wasser bleibt. — Wasserhelle Quadratoktaeder, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. — Löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, in 50 bis 60 Th. kochendem. Löst sich nicht in gewöhnlichem Weingeist. — Die Lösung des Salzes in verdünnter Schwefelsäure gibt beim Abdampfen Schuppen des sauren Salzes; aber bei weiterem Abdampfen bilden sich blutrothe Nadeln, die schnell wieder in die Schuppen übergehen; bei noch weiterem Abdampfen bleibt eine schwarze Masse, bei deren Lösen in Wasser viel metallisches Platin zurückbleibt. PEYRONE.

Krystallisirt, bei 100° getrocknet.

PEYRONE.

a. Gelb.    β. Farblos.

2N	28	15,47		
6H	6	3,82	3,76	3,50
Pt	99	54,69	54,19	54,38
O	8	4,42		
SO <sup>3</sup>	40	22,10	22,12	22,26
<hr/>				
2NH <sup>3</sup> , PtO, SO <sup>3</sup>	181	100,00		

b. *Mit 1 At. Ammoniak.* — NH<sup>3</sup>, PtO, SO<sup>3</sup> + HO. — Man kocht die Iodverbindung (NH<sup>3</sup>, PtJ), da die Zersetzung sehr langsam erfolgt, längere Zeit mit wässrigem schwefelsauren Silberoxyd, und dampft das Filtrat zum Krystallisiren ab, was schwierig erfolgt. — Das Salz röthet stark Lackmus. Es lässt sich von dem 1 At. Wasser nicht befreien. Durch Auflösen in Ammoniak geht es in das eben betrachtete gelbe Salz a, α über. REISER.

I. *Schwefelsaures Platinoxyd-Ammoniak.* — *Basisches.* — Neutralisirt man schwefelsaures Platinoxyd mit Ammoniak und kocht einige Minuten, so fällt unter Entfärbung der Flüssigkeit ein blassbraunes, geschmackloses, luftbeständiges Pulver nieder, welches in der Hitze schwach verpufft, durch kochende Kalilösung zersetzbar ist, und sich in erhitzter Salz- oder Schwefel-Säure, aber nicht in Wasser, löst. E. DAVY.

K. *Einfachiodplatin-Ammoniak.* — a. *Mit 2 At. Ammoniak.* — 2NH<sup>3</sup>, PtJ. — Man zersetzt das wässrige schwefelsaure Salz H, α, α (2NH<sup>3</sup>, PtO, SO<sup>3</sup>) durch Iodbaryum, und dampft das Filtrat ab. — Würfel. — Die wässrige Lösung entwickelt beim Kochen 1 At. Ammoniak, und lässt die folgende Verbindung fallen. REISER.

b. *Mit 1 At. Ammoniak.* — NH<sup>3</sup>, PtJ. — Beim Kochen der in Wasser gelösten Verbindung a niederfallend. — Gelbes Pulver, welches sich in Ammoniak wieder zu der Verbindung a auflöst. REISER.

L. *Zweifachiodplatin-Hydriodammoniak oder Zweifach-Iodplatinammonium.* — Die durch Digestion bei gelinder Wärme erhaltene Lösung des Zweifachiodplatins in Hydriodammoniak liefert beim Verdunsten kleine metallglänzende schwärzliche quadratische Tafeln, welche wasserfrei und luftbeständig sind. — Beim Erhitzen lassen sie unter Verflüchtigung von Stickstoff, Ammoniak, Iod und Hydriodammoniak 23 Proc. Platin. — Sie lösen sich wenig, mit rother Farbe in Wasser, nicht in Weingeist. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 8, 715). — KANE (*Phil. Mag. J.* 2, 198) erhielt durch Versetzen der Auflösung von Zweifachiodplatin in wässrigem Hydriod mit Ammoniak einen schwarzen Niederschlag, der in wenigen Minuten braun, dann schön roth wurde, und fand darin 144 Th. (1 At.) Hydriodammoniak auf 1425 Th. (5 At.) Auerthalbiodplatin.



	Krystallisirt.	LASSATONE.
NH <sup>4</sup> J	144	17,02
2Pt	198	28,40
4J	504	59,58
NH <sup>4</sup> J, 2PtJ <sup>2</sup>	846	100,00

**M. Einfachbromplatin-Ammoniak.** — 2NH<sup>3</sup>, PtBr. — Wird wie das Einfachiodplatin-Ammoniak durch Iodbaryum bereitet, krystallisirt ebenfalls in Würfeln, aber seine wässrige Lösung zersetzt sich nicht beim Kochen. REISSET.

**N. Einfachchlorplatin-Ammoniak.** — a. Mit 2 At. Ammoniak. — 2NH<sup>3</sup>, PtCl. — 1. Man übergießt Einfachchlorplatin mit wässrigem Ammoniak und kocht es damit, unter öfterer Erneuerung desselben, bis sich die zuerst unter Wärmeentwicklung gebildete grüne Verbindung von MAGNUS gelöst hat, und dampft die Lösung zum Krystallisiren ab. Eben so kann man mit der reinen grünen Verbindung von MAGNUS verfahren. REISSET. — Man dampft die durch Kochen der Verbindung von MAGNUS mit Ammoniak erhaltene Lösung zur Trockne ab, löst in kaltem Wasser, dampft die gelbe Lösung gelinde ab, erkaltet zum Krystallisiren und reinigt durch Umkrystallisiren. Kohlensaures Ammoniak eignet sich nicht; zwar löst es die Verbindung von MAGNUS eben so leicht, wie ätzendes, aber den Krystallen mengt sich ein schwierig abzuschließendes Pulver bei, welches mit Säuren aufbraust. PEYRONE. — 2. Man leitet schwefligsaures Gas durch wässriges Zweifachchlorplatin bis zu dessen völliger Entfärbung, fällt daraus durch kohlensaures Natron schwefligsaures Platinoxydulnatron, löst den Niederschlag in Salzsäure, und übersättigt diese Lösung von Chlornatrium und Einfachchlorplatin in der Kälte mit sehr viel Ammoniak. Das hierbei niederfallende Gemenge von 2NH<sup>3</sup>, PtCl und NH<sup>3</sup>, PtCl wird in kochender Salzsäure gelöst. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten NH<sup>3</sup>, PtCl ab, während 2NH<sup>3</sup>, PtCl gelöst bleibt. Dieses schießt beim Verdunsten an, jedoch mit Salmiak gemengt, daher es besser ist, es aus der Lösung durch Weingeist zu fällen, mit Weingeist zu waschen, in Wasser zu lösen, und hieraus durch Abdampfen und Erkalten anschiefen zu lassen. Auch wenn die Krystalle ganz wasserhell erscheinen, können sie noch von dem gelben NH<sup>3</sup>, PtCl beigemengt enthalten; um sie hiervon zu reinigen, dampft man ihre Lösung in kaltem Wasser auf dem Wasserbade ab; bis sich Nadeln zu bilden anfangen, welche beim Erkalten bedeutend zunehmen, gießt die Mutterlauge ab, presst die Nadeln zwischen Fließpapier aus und trocknet sie bei 100°. PEYRONE.

Nach (1) schöne Nadeln. REISSET. Durchsichtige, strohgelbe, 4seitige Nadeln. PEYRONE. — Nach (2) wasserhelle, leicht zerbrechliche, 4seitige Nadeln, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, von reinem salzigen Geschmack. PEYRONE.

PEYRONE.		
Krystallisirt, bei 100° getrocknet.	(1)	(2)
2N	28	16,68
6H	6	3,56
Pt	99	58,79
Cl	35,4	21,02
	168,4	100,00

REISZT (*Compt. rend.* 10, 870) gibt dieselbe Zusammensetzung an; aber später (*Compt. rend.* 18, 1103) nimmt er noch 1 At. Wasser darin an,  $= 2\text{NH}_3, \text{PtCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

PEYRONE nimmt an, dass die von ihm nach (2) dargestellte Verbindung von der von REISZT nach (1) erhaltenen, der gleichen Zusammensetzung und der übrigen gleichen Eigenschaften ungeachtet, verschieden ist, weil (1) gelb ist und mit Sauerstoffsäuren gelbe Salze bildet (von welcher gelben Farbe REISZT jedoch nichts erwähnt), während (2) farblos ist und farblose Salze liefert, und weil (1) etwas geringere Löslichkeit in Wasser und Weingeist zeigt.

Die nach (1) erhaltene krystallisirte Verbindung, in einer Röhre erhitzt, entwickelt bei ungefähr  $250^\circ$  1 At. Ammoniak, und lässt das gelbe  $\text{NH}_3, \text{PtCl}$ ; bei stärkerem Erhitzen gibt es dicke Nebel von Salmiak, zuletzt Salzsäure, während Platin bleibt. REISZT. Die Ammoniakentwicklung beginnt bei der Verbindung (2) bei  $220^\circ$ , ist bei  $240^\circ$  noch lebhafter. Unterbricht man die Erhitzung, wenn sich kein Ammoniak mehr entwickelt, und löst den Rückstand in kochendem Wasser, so liefert dieses beim Erkalten gelbe durchscheinende Krystalle von  $\text{NH}_3, \text{PtCl}$ . PEYRONE. — (1) entwickelt mit wässrigem Kali nur in der Siedhitze Ammoniak. REISZT. (2) zerfällt mit kohlen-saurem Kali langsamer in der Kälte, augenblicklich bei  $40$  bis  $50^\circ$  in Chlorkalium und kohlen-saures Platinoxydul-Ammoniak. PEYRONE.  $2\text{NH}_3, \text{PtCl} + \text{K}_2\text{O}, \text{CO}_2 = 2\text{NH}_3, \text{PtO}, \text{CO}_2 + \text{KCl}$ . — Kaliumamalgam bildet mit den gepulverten Krystallen (2) Chlorkalium und ein schwarzes Pulver, welches Quecksilber, Platin und viel Ammoniak hält.  $2\text{NH}_3, \text{PtCl} + \text{Hg}, \text{K} = 2\text{NH}_3, \text{PtHg} + \text{KCl}$ . PEYRONE. — Die Krystalle (2), mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne abgedampft, lassen ein Gemenge von Salmiak und gelbem  $\text{NH}_3, \text{PtCl}$ . PEYRONE. — Die Krystalle (1) lösen sich in gelinde erwärmter Salpetersäure unter Entwicklung von Salpetergas zu einer Flüssigkeit, aus welcher das salpetersaure Salz von Gros ( $2\text{NH}_3, \text{PtClO}, \text{NO}^5$ ) anschießt. REISZT. Nach PEYRONE dagegen zerfallen die Krystalle (2) bei der Behandlung mit Schwefel-, Salpeter- oder Klee-Säure unter Freiwerden sämtlichen Chlors als Salzsäure in Salze, deren Basis aus  $2\text{NH}_3, \text{PtO}$  besteht. z. B.  $2\text{NH}_3, \text{PtCl} + \text{H}_2\text{SO}_3 = 2\text{NH}_3, \text{PtO}, \text{SO}_3 + \text{HCl}$ . — Durch die Lösung geleitetes Chlorgas verwandelt die die Krystalle (1) in die Chlorverbindung von Gros ( $2\text{NH}_3, \text{PtCl}^2$ ). REISZT. Silbersalze zersetzen sich damit in Chlorsilber und in Salze, deren Basis  $2\text{NH}_3, \text{PtO}$  ist. REISZT. — Die wässrige Lösung von (2) verwandelt sich in Berührung mit Einfachchlorplatin sogleich in die grüne Verbindung von MAGNUS.  $2\text{NH}_3, \text{PtCl} + \text{PtCl} = 2(\text{NH}_3, \text{PtCl})$ . PEYRONE. — Die Krystalle (1) lösen sich leicht in Wasser und wässrigem Ammoniak, und werden aus ihnen durch Weingeist gefällt. REISZT. Die Krystalle (2) lösen sich wenig in gewöhnlichem, nicht in absolutem Weingeist. PEYRONE. — Die Lösung der Verbindung (1), mit einer ungenügenden Menge von wässrigem Zweifachchlorplatin gemischt, gibt einen reichlichen oliven-

grünen Niederschlag =  $2(2\text{NH}^3, \text{PtCl}) + \text{PtCl}_2$ . — Wartet dagegen die Zweifachchlorplatinlösung vor, so fällt ein blassrothes Krystallmehl nieder =  $2\text{NH}^3, \text{PtCl} + \text{PtCl}_2$ . REISER.

b. Mit 1 At. Ammoniak. —  $\text{NH}^3, \text{PtCl}$ . — a. Gelbes. —

1. Man verfährt wie bei der Bereitung (2) der vorhergehenden Verbindung a (III, 749); aus der Lösung des durch Ammoniak erhaltenen Niederschlags in kochender Salzsäure scheidet sich beim Erkalten die Verbindung b zuerst als gelbes Pulver, hierauf in kleinen gelben Krystallen ab, während die Verbindung a gelöst bleibt. Der mit Wasser gewaschene Niederschlag wird durch 2maliges Auflösen in heisser Salzsäure gereinigt. PEYRONE. — 2. Man verwandelt Zweifachchlorplatin durch Erhitzen bis auf etwa  $250^\circ$  in Einfachchlorplatin, löst dieses in Salzsäure, neutralisirt die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak, und erhitzt das Gemisch unter Zusatz von noch viel kohlensaurem Ammoniak zum Kochen, wobei seine granatrothe Farbe allmählig in die strohgelbe übergeht, und es nach einiger Zeit eine schmutzigrüne Materie absetzt. Wenn man in diesem Augenblicke filtrirt, so lässt das Filtrat bei weiterem Erkalten den gelben Körper krystallisch fallen, von welchem man die übrige Flüssigkeit schnell abgießt, weil er sich sonst wieder im kohlensauren Ammoniak der Flüssigkeit löst. Um den gelben Körper von 2 belgemengten schmutzigrünen Materialien zu befreien, löst man ihn in kochendem Wasser, und filtrirt; die eine grüne Materie bleibt auf dem Filter, die andere bleibt in Wasser gelöst, aus welcher sich der rein gelbe Körper absetzt. PEYRONE. — 3. Man erhitzt die gepulverte Verbindung a ( $2\text{NH}^3, \text{PtCl}$ ) in einer Schale auf dem Sandbade unter beständigem Umrühren auf  $220$  bis  $270^\circ$ , so lange sie Ammoniak entwickelt, und entfernt sie vom Feuer, sobald sich Salmiaknebel zeigen. PEYRONE, REISER. — 4. Man dampft die Verbindung a mit einem grossen Ueberschuss von Salzsäure zur Trockne ab, und zieht mit Wasser den gebildeten Salmiak aus. PEYRONE. — 5. Die Lösung von  $\text{NH}^3, \text{PtO}, \text{SO}^3$  oder von  $\text{NH}^3, \text{PtO}, \text{NO}^5$  lässt bei Zusatz von Salzsäure oder einem gelösten Chloralkalimetall in einigen Augenblicken ein gelbes Krystallmehl fallen. REISER. — 6. Bei längerem Kochen mit der concentrirten Lösung des schwefel- oder salpeter-sauren Ammoniaks löst sich die grüne Verbindung von MAGNUS auf, und beim Erkalten scheidet sie sich, in gelbe Schuppen umgewandelt, ab. REISER.

Gelbes Pulver (nach 2 dargestellt, mit einem Stich ins Pomeranzengelbe), oder kleine gelbe Krystalle. PEYRONE. — Schön gelbes Krystallmehl oder Krystallschuppen. REISER.

			PEYRONE.
N	14	9,25	9,00
3H	3	1,98	2,18
Pt	99	65,39	65,06
Cl	35,4	23,38	23,32
<hr/>			
$\text{NH}^3, \text{PtCl}$	151,4	100,00	99,56

Zersetzt sich bei ungefähr  $370^{\circ}$  unter Entwicklung von Salmiakdämpfen und Salzsäure, und lässt endlich metallisches Platin.  $3(\text{NH}^3, \text{PtCl}) = 3\text{Pt} + 2(\text{NH}^4\text{Cl}) + \text{HCl} + \text{N}$ . — Kaltes Vitriolöl wirkt auf den gelben Körper nicht ein; erhitztes entwickelt Salzsäure und schweflige Säure, und lässt einen gelbbraunen Körper, welcher durch kochendes Wasser zersetzt wird. — Salpetersäure verwandelt ihn ohne Abscheidung von Platin in folgende 2 Stoffe: (a) Kleine durchsichtige citronengelbe regelmässige Oktaeder, 51.37 Proc. Platin haltend, leicht in Wasser, etwas weniger in Weingeist löslich. — (ß) Syrupartig, nicht krystallisirend, äusserst leicht in Wasser und Weingeist löslich; gibt mit Anderthalbchloreisen, Einfachchlorquecksilber und Zweifachchlorplatin krystallisirbare Verbindungen. — Der gelbe Körper wird durch Silbersalze unter Bildung von Chlorsilber zersetzt. — Er löst sich vollständig in kohlensaurem Ammoniak zu der Verbindung  $2\text{NH}^3, \text{PtCl}$ , deren physische Eigenschaften aber von der Verbindung REISER's sehr abweichen. PEYRONE. Er löst sich in wässrigem Ammoniak, und liefert die krystallische Verbindung  $2\text{NH}^3, \text{PtCl}$ . REISER. Er löst sich in wässrigem kohlensauren Kali, und schwierig, aber unverändert, in Wasser, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure. PEYRONE. Er löst sich ein wenig in kochendem Wasser. REISER.

ß. Grünes. — Die Verbindung von MAGNUS. — Lässt sich auch als  $2\text{NH}^3, \text{PtCl} + \text{PtCl}$  betrachten, da es sich beim Zusammenbringen von wässrigem  $2\text{NH}^3, \text{PtCl}$  mit  $\text{PtCl}$  sogleich bildet. PEYRONE. — 1. Die Lösung des braunen Einfachchlorplatins in Salzsäure, mit Ammoniak übersättigt, setzt nach einiger Zeit die grüne Verbindung ab. MAGNUS (Pogg. 14, 242). — 2. Man leitet durch gelinde erwärmtes wässriges Zweifachchlorplatin so lange schwefel-saures Gas, bis es nicht mehr durch Salmiak gefällt wird. Bei zu langem Durchleiten entfärbt sich die Flüssigkeit, und eignet sich dann nicht mehr zur Darstellung der grünen Verbindung. Die hierauf zum Sieden erhitzte Flüssigkeit, mit Ammoniak übersättigt, trübt sich und setzt dunkelgrüne Nadeln ab, welche mit Wasser gewaschen werden. J. GROS (Ann. Pharm. 27, 241; auch Ann. Chim. Phys. 69, 204). — 3. Man fügt zu der Mutterlauge, aus welcher der grössere Theil der farblosen Chlorverbindung  $2\text{NH}^3, \text{PtCl}$  (III, 742, Darstellung 2) angeschossen ist, frisches Einfachchlorplatin (aus Zweifachchlorplatin durch schweflige Säure erhalten), und wäscht die sogleich niederfallenden Nadeln mit Wasser. PEYRONE.

Grün, krystallisch. MAGNUS. Nadeln. PEYRONE.

	MAGNUS.		GROS.	
2 N	28	9,25	10,89	2,02
6 H	6	1,98		
2 Pt	198	65,39	65,65	65,36
2 Cl	70,8	28,88	28,46	28,05
$2\text{NH}^3, \text{PtCl} + \text{PtCl}$	302,8	100,00	100,00	

Lässt beim Glühen Platin, von welchem aber ein Theil mit dem Salmiakdampf fortgerissen wird, wenn man nicht

**kohlensaures Natron beinengt. GROS.** — Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge kein Ammoniak, tritt an kochende Salz- oder Schwefelsäure kein Ammoniak ab. GROS. — Löst sich nicht und zersetzt sich nicht in Wasser, Salzsäure oder Weingeist. MAGNUS. — Löst sich bei längerem Kochen in wässrigem Ammoniak, worauf beim Erkalten die Nadeln von  $2\text{NH}^3$ ,  $\text{PtCl}$  anschieszen. REISZT.

**O. Zweifachchlorplatin-Ammoniak.** — a.  $2\text{NH}^3$ ,  $\text{PtCl}^2$ . — 1. Man erwärmt das trockne salpetersaure Salz:  $2\text{NH}^3$ ,  $\text{PtClO}$ ,  $\text{NO}^5$  (III, 750) mit überschüssiger concentrirter Salzsäure zur Trockne, wobei sich Chlor und Untersalpetersäure entwickelt. — 2. Man versetzt die wässrige Lösung desselben salpetersauren Salzes mit Salzsäure oder einem Chloralkalimetall, welche sogleich die Verbindung als weisses, schweres, sandiges Pulver fällen. GROS.

Weisses Krystallmehl; schiefst aus der Lösung in kochendem Wasser bei langsamem Abkühlen in durchsichtigen gelblichen regulären Oktaedern an. GROS.

	Krystallisirt.		GROS.
2 N	28	13,74	13,74
6 H	6	2,94	2,99
Pt	99	48,58	47,44
2 Cl	70,8	34,74	33,75
	203,8	100,00	97,92

Entwickelt beim Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak, und lässt Platin nebst Chlorkalium. Wird durch Erhitzen mit überschüssiger Salpetersäure unter Entwicklung von Chlor und Untersalpetersäure wieder in das salpetersaure Salz ( $2\text{NH}^3$ ,  $\text{PtClO}$ ,  $\text{NO}^5$ ) verwandelt. Aus der wässrigen Lösung fällt überschüssiges salpetersaures Silberoxyd zwar sogleich einen Theil des Chlors als Chlorsilber, aber erst bei längerem Kochen alles. GROS.

b. Bei der Digestion des Zweifachchlorplatinsalziak mit wässrigem Ammoniak erhält man ein blass grüngelbes Pulver. Da sich hierbei etwas Stickgas entwickelt, so ist der Verbindung vielleicht etwas Einfachchlorplatinammoniak (grüne Verbindung von MAGNUS) beigemengt. BERZELIUS (*Lehrb.*). vgl. FISCHER'S Versuche (III, 747—48).

**P. Einfachchlorplatin-Salmiak oder Einfach-Chlorplatinammonium.** — a. Man mischt die purpurrothe Lösung des Einfachchlorplatins in concentrirter Salzsäure mit Salmiak und dampft ab. — Purpurrothe, 4seitige Säulen; diese bräunen sich nach einiger Zeit (durch Licht?) und überziehen sich mit einer metallischen Lage; sie lösen sich leicht in Wasser, welche Lösung nicht durch kaltes Natron, aber durch erhitztes, unter Ammoniakentwicklung, schwarz gefällt wird. VAUQUELIN. — Auf dieselbe Weise von MAGNUS erhalten, welcher die salzsaure Lösung des braunen Einfachchlorplatins anwandte.

b. Wässriges Zweifachchlorplatin, mit überschüssigem schwefligsauren Ammoniak gemischt, gibt anfangs den gelben Niederschlag von Platinsalmiak, dieser löst sich aber beim Erwärmen unter Entfärbung der Flüssigkeit, welche

nach hinreichendem Abdampfen beim Erkalten weisse Krystallkörner absetzt, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, vielleicht auch eine Verbindung von Einfachchlorplatin mit Salmiak. BERTHIER (*N. Ann. Chim. Phys.* 7, 82).

**Q. Zweifachchlorplatin-Salmiak oder Zweifach-Chlorplatinammonium.** — *Platinsalmiak.* — Fällt aus wässrigem Zweifachchlorplatin bei Zusatz eines Ammoniaksalzes als citronengelbes Krystallmehl nieder. Röthlichgelbe Färbung zeigt Beimischung von Iridiumsalmiak an. Dieser lässt sich grösstentheils, aber nicht vollständig, durch wiederholtes Auskochen mit Salpetersäure ausziehen; aus der heiss abgegossenen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten des Iridiumsalmiak ab, worauf sie wieder mit dem Rückstande gekocht wird. BERZELIUS.

Nach der Fällung citronengelbes Krystallmehl; nach dem Krystallisiren aus der Lösung in Wasser pomeranzengelbe regelmässige Oktaeder.

	Krystallisirt.	VAUQUELIN.
NH <sup>3</sup>	17	7,61
HCl	86,4	16,31
Pt	99	44,36
2Cl	70,8	31,72
NH <sup>4</sup> Cl, PtCl <sup>2</sup>	228,2	100,00

Entwickelt beim Glühen ohne Schmelzung Stickgas, Salzsäure und Salmiak, und lässt schwammiges Platin.  $3(\text{NH}^4\text{Cl}, \text{PtCl}_2) = 3\text{Pt} + \text{NH}^4\text{Cl} + 8\text{HCl} + 2\text{N}$ . — Bei behutsamem, nicht bis zum Glühen gehenden Erhitzen bleibt ein graugrünes, sich in Wasser, Kalilauge und Säuren weder lösendes, noch zersetzendes Pulver, vielleicht eine Verbindung von Einfachchlorplatin mit Salmiak. BERZELIUS. — Chlorgas durch den in Wasser vertheilten Platinsalmiak geleitet, zersetzt ihn unter Stickgasentwicklung (und Chlornickstoffbildung) in eine wässrige Lösung von Zweifachchlorplatin und freier Salzsäure.  $\text{NH}^4\text{Cl}, \text{PtCl}_2 + 3\text{Cl} = \text{PtCl}_2 + 4\text{HCl} + \text{N}$ . — Der Platinsalmiak wird durch erhitztes Vitriolöl zersetzt. Er löst sich in einer Lösung des Einfachchlorzinns in Salzsäure mit dunkelbrauner Farbe. FISCHER. — Er löst sich in 150 Th. kaltem Wasser, in 80 Th. kochendem; schon 1 Th. desselben ertheilt 20000 Th. Wasser eine gelbliche Farbe. Er löst sich nicht in kalter Salzsäure; aus der Lösung in erhitzter Salz-, Schwefel- oder Salpeter-Säure schieft er beim Erkalten wieder an. FISCHER (*Kunst. Arch.* 14, 156). Concentrirte Salmiaklösung fällt den Platinsalmiak fast vollständig aus der wässrigen Lösung. BÖTTGER. Unlöslich in Weingeist.

Der Platinsalmiak, der in kaltem wässrigen Ammoniak sehr wenig löslich ist, löst sich in kochendem sehr reichlich und vollständig, falls er keine fremde Metalle hält, zu einer farblosen oder blassgelben Flüssigkeit, die sich in verschlossenen Gefässen unverändert hält. (Auch die wässrige Lösung des Platinsalmiaks wird durch Ammoniak in der Kälte allmählig entfärbt.) Die ammoniakalische Lösung trübt sich unter Ammoniakverlust schnell an der Luft, und gibt einen grauweissen Niederschlag und ein weisses Salzhäutchen vom unten zu betrachtenden Salze (a). Beim Verdampfen in stärkerer Hitze setzt sie gewöhnlichen Platinsalmiak ab, aber bei gelinderem Verdunsten bis zur Trockne wird

sie blassgelb und sauer, und lässt endlich ein grauweißes Pulver von (a). Dasselbe fällt nieder, wenn die Flüssigkeit durch gelindes Verdunsten sauer geworden ist, bei Zusatz von Ammoniak. Auch wird es aus der nicht verdampften ammoniakalischen Lösung als eine weisse schleimige Materie gefällt durch concentrirte Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, und nach einiger Zeit auch durch Salzsäure; ferner durch kohlen-, phosphor-, schwefel- oder klee-saure Alkalien; durch Eisenvitriol, nur dass dann auch, durch nicht überschüssige verdünnte Säure auszuscheidendes, Eisenoxydhydrat niederfällt; sehr reichlich durch Weingeist; nicht durch salz-, salpeter- oder essig-saure Alkalien. Ein Ueberschuss der meisten dieser Fällungsmittel schadet nichts, da sie (a) nicht lösen; nur Phosphorsäure und phosphorsaures Natron und, in geringerem Grade, kohlen-saures Alkali lösen ihn wieder ein wenig auf. Der durch phosphorsaure Alkalien erzeugte Niederschlag ist nicht schleimig, sondern käsartig. Hatte die ammoniakalische Lösung durch längeres Aussetzen an die Luft ihr überschüssiges Ammoniak verloren, wobei sich etwas (a) ausscheidet, so geben zwar die genannten Salze noch den weissen Niederschlag (a), aber Säuren fällen dann das Salz (b) als einen gelben oder gelbrothen schleimigen Niederschlag. Dieses Salz (b) fällt auch aus der wässrigen Lösung des Platinsalmiaks bei Zusatz von phosphorsaurem oder schwefelsaurem Natron in einigen Stunden nieder. — Bei allen diesen Fällungen bleibt übrigens viel Platin gelöst.

**Salz (a)** lässt sich am besten bereiten durch Fällung der ammoniakalischen Lösung mit Weingeist oder phosphorsaurem Natron. Weiss, schleimig oder käsig, sich beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung des Platinsalmiaks in undeutlichen Blättchen absetzend. Schmilzt beim Erhitzen, entwickelt Salmiak und freies Ammoniak und lässt Platin, hält also Ammoniak im Ueberschuss. Wird durch erhitztes Vitriolöl zersetzt. Löst sich kaum selbst in kochendem Wasser, verdünnter Schwefelsäure oder Ammoniak (ist also in der ammoniakalischen Lösung des Platinsalmiaks noch nicht gebildet vorhanden). Löst sich in erhitzter Salpetersäure und fällt beim Erkalten unverändert nieder. Löst sich in erhitzter Salzsäure, welche beim Erkalten das gelbe Salz (b) absetzt, bei stärkerem Wasserzusatz wieder verschwindend. Löst sich in saurem salzsauren Zinnoxidul nur wenig mit blassgelber Farbe.

**Salz (b).** Am besten zu erhalten durch Fällung der ammoniakalischen Lösung des Platinsalmiaks durch Eisenvitriol, und Behandeln des Niederschlags mit überschüssiger Salzsäure. Citronen- bis pomeranzengelb, je nach der Concentration der Flüssigkeit, in welcher die Fällung erfolgte. Schleimig oder faserig. Schmilzt beim Erhitzen, entwickelt Salmiak, ohne freies Ammoniak, und lässt Platin. Wird durch heisses Vitriolöl zersetzt. Löst sich in kaltem Wasser weniger, als Platinsalmiak; in heissem reichlich zu einer trüben blassgelben Flüssigkeit, aus der es sich beim Erkalten grösstentheils ausscheidet. Löst sich viel leichter in Säure-haltendem Wasser. Löst sich, reichlicher als (a), in heisser Salzsäure mit gelblicher Farbe, fällt beim Erkalten nieder, und löst sich dann bei Wasserzusatz wieder. Fällt auch aus der Lösung in heisser verdünnter Schwefelsäure beim Erkalten als gelbes Pulver nieder; aber aus der in heisser Salpetersäure scheidet es sich in Gestalt von (a) ab. In saurem salzsauren Zinnoxidul löst es sich in geringer Menge mit satt gelber Farbe. FISCHER (Kastn. Arch. 14, 150).

**R. Phosphorsaures Chlorplatinoxydul-Ammoniak.** — Das mit einem wässrigen phosphorsauren Alkali versetzte salpetersaure Salz ( $2\text{NH}^3, \text{PtClO}_3, \text{NO}^5$ ) liefert nach einiger Zeit kleine glänzende durchsichtige Krystalle, viel schwerer löslich, als das salpetersaure Salz. GRÖS.

**S. Schwefelsaures Chlorplatinoxydul-Ammoniak.** — 1. Das salpetersaure Salz,  $2\text{NH}^3, \text{PtClO}_3, \text{NO}^5$ , oder auch

die Chlorverbindung,  $2\text{NH}^3, \text{PtCl}^2$ , löst sich in warmer verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Salpeter- oder Salz-Säure, und liefert dann beim Erkalten die Krystalle. — 2. Das warme und concentrirte wässrige Gemisch eines dieser 2 Salze mit schwefelsaurem Natron gesteht beim Erkalten zu einem aus Nadeln bestehenden Brei. — Feine durchsichtige Nadeln, welche beim Erwärmen an der Luft unter Wasserverlust verwittern. — Schwer in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser löslich, daraus unverändert anschießend. Die heiße Lösung, mit überschüssiger Salpetersäure oder Salzsäure gemischt, lässt beim Erkalten die salpetersaure oder die Chlor-Verbindung anschießen, während die Schwefelsäure in der Mutterlauge bleibt. Die wässrige Lösung fällt die Barytsalze erst bei Zusatz von Salpeter- oder Salz-Säure. Gros.

	Entwässert.		Gros.
2N	28	12,94	12,89
6H	6	2,78	2,84
Pt	99	45,75	45,06
Cl	85,4	16,36	16,40
O	8	3,69	4,05
SO <sup>3</sup>	40	18,48	18,76
<hr/>			
$2\text{NH}^3, \text{PtClO}, \text{SO}^3$	216,4	100,00	100,00

T. *Zweifachfluorplatin-flusssaures Ammoniak* oder *Zweifach-Fluorplatinammonium* — Dunkelbraun, gummiartig, amorph. — Zerfällt bei der Behandlung mit Wasser in sich lösendes saures und zurückbleibendes basisches Salz. Löst sich nicht in Weingeist. BERZELIUS (Lehrb.).

U. *Salpetersaures Platinoxydul-Ammoniak*. — a. Mit 2 At. Ammoniak. —  $2\text{NH}^3, \text{PtO}, \text{NO}^5$ . — a. Gelbes. — Die gelöste, nach (1) dargestellte Chlorverbindung ( $2\text{NH}^3, \text{PtCl}$ ), durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, gibt beim Abdampfen des Filtrats neutrale Krystalle. REISER. Man kann das Salz einfach erhalten durch Behandlung von REISER's Chlorverbindung ( $2\text{NH}^3, \text{PtCl}$ ) mit Salpetersäure. Die Krystalle kommen in Eigenschaften und Zusammensetzung ganz mit dem folgenden Salz  $\beta$  überein, sind aber gelb. PEYRONE.

$\beta$ . *Farbloses*. — Salpetersäure, zu der wässrigen Lösung der nach (2) dargestellten farblosen Chlorverbindung ( $2\text{NH}^3, \text{PtCl}$ ) gefügt, fällt kleine Nadeln, welche, mit Weingeist gewaschen und in kochendem Wasser gelöst, beim Abdampfen und Erkalten in wasserhellen, zart anzufühlenden kleinen biegsamen Nadeln anschießen. Dieselben verpuffen beim Erhitzen, wie Schießpulver. Sie entwickeln beim Kochen mit Salpetersäure und Weingeist unter Absatz einer gelbweißen, nicht in Wasser löslichen Substanz (welche 46,5 Proc. Platin und 2,9 Wasserstoff hält, und sich in Salpetersäure unter Bildung eigenthümlicher Krystalle löst) einen zu Thränen reizenden und stark auf das Geruchsorgan wirkenden Dampf, welcher, durch Abkühlen verdichtet, mit der Lösung



des unzersetzten Salzes in verdünnter Salpetersäure einen schön blauen Körper erzeugt. PEYRONE.

	Bei 100° getrocknet.		PEYRONE.	
			$\alpha$	$\beta$
8N	42	21,54	21,68	
6H	6	8,08	3,20	3,26
Pt	99	50,77	50,43	50,33
6O	48	24,61		
$2\text{NH}_3, \text{PtO}, \text{NO}^5$		193	100,00	

b. *Mit 1 At. Ammoniak.* —  $\text{NH}_3, \text{PtO}, \text{NO}^5$ . — Man kocht die Iodverbindung ( $\text{NH}_3, \text{PtI}$ ), da die Zersetzung schwierig erfolgt, längere Zeit mit wässrigem salpetersauren Silberoxyd, und verdunstet das Filtrat. — Das Salz krystallisirt schwierig, röthet stark Lackmus, lässt sich wasserfrei erhalten, und verwandelt sich durch Auflösen in Ammoniak in das vorhergehende Salz a,  $\alpha$ . REISET.

V. *Salpetersaures Platinoxyd-Ammoniak?* — Fällt beim Vermischen des salpetersauren Platinoxids mit Ammoniak nach BERGMAN krystallisch nieder.

W. *Salpetersaures Chlorplatinoxydul-Ammoniak.* — Die grüne Verbindung von MAGNUS ( $\text{NH}_3, \text{PtCl}$ ), mit Salpetersäure erwärmt, bräunt sich zuerst, und verwandelt sich dann in ein Gemenge von Platin und einem weissen Krystallmehl, welches durch kochendes Wasser ausgezogen wird, und beim Erkalten krystallisirt. Sonst bildet sich nichts; nur bei zu langem Kochen färbt sich die Salpetersäure gelb durch etwas Platinsalmiak, welcher sich vermöge seiner viel geringeren Löslichkeit leicht vom weissen Salze scheiden lässt. Grös. Etwa so:  $2(\text{NH}_3, \text{PtCl}) + \text{HO} + \text{NO}^5 = 2\text{NH}_3, \text{PtClO}, \text{NO}^5 + \text{Pt} + \text{HCl}$ . — Farblose oder blassgelbe, glänzende gedrückte Säulen. — Das Salz lässt beim Glühen mit kohlen-saurem Natron Platin und Chlornatrium. Es entwickelt mit Kalkhydrat sehr wenig Ammoniak, mit kalter Kalilauge mehr, mit kochender unter Auflösung reichlich. Setzt man das Kochen fort, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, so scheidet sich ein weisses Pulver ab, Stickstoff, Wasserstoff, Platin und Sauerstoff, aber kein Chlor haltend, bei 120° eine weifsgraue Farbe annehmend, bei 250° unter reichlicher Gasbildung verpuffend, in Schwefel-, Salpeter- und Essig-Säure, nicht in Wasser und Ammoniak löslich. — Kohlensäure Alkalien geben mit der wässrigen Lösung des salpetersauren Salzes einen weissen flockigen Niederschlag, nach dem Waschen und Trocknen unter Aufbrausen in Säuren löslich. — Hydrothion fällt aus der wässrigen Lösung erst nach längerer Zeit etwas Schwefel, durch beigemischtes Platin bräunlichgelb gefärbt, doch lässt sich auf diese Weise höchstens  $\frac{1}{2}$  Proc. Platin fällen. — Auch mit salpetersaurem Silberoxyd trübt sich die Lösung erst nach einiger Zeit weifslich; beim Erwärmen nimmt der Niederschlag zu, aber sein Ansehen ist von dem des Chlorsilbers verschieden.

	Getrocknet.	Gros.
3 N	49	18,33
6 H	6	2,60
Pt	99	42,87
Cl	85,4	15,37
6 O	48	20,83
2NH <sub>3</sub> , PtClO, NO <sub>5</sub>	230,4	100,00

## Platin und Kalium.

A. *Platin-Kalium*. — Beide Metalle verbinden sich sehr leicht und unter Erglügen zu einer glänzenden spröden Masse, welche, an der Luft erhitzt, zu einem gelben, in der Hitze Sauerstoffgas entwickelnden Pulver verbrennt, und welche auch durch Wasser zerstört wird. H. DAVY.

B. *Platinoxydul-Kali*. — 1. Beim Schmelzen von Kalihydrat mit Platin bei abgehaltener Luft bildet sich Platinoxydulkali, welches sich in Wasser mit schwarzgrüner Farbe löst. BERZELIUS. — 2. Zersetzt man Einfachchlorplatin durch wässriges Kali, so löst sich ein Theil des erzeugten Oxyduls im Kali mit schwarzer Farbe auf, welche beim Verdünnen der Flüssigkeit dunkelgrün erscheint. BERZELIUS.

C. *Platinoxyd-Kali*. — 1. Das durch das Verbrennen des Platinkaliums erzeugte gelbe Pulver röthet nach noch so langem Auswaschen Curcumapapier und scheint eine Verbindung des Platinoxys mit Kali zu sein. H. DAVY.

2. Erhitzt man Platin mit Salpeter, so bildet sich a. eine braune, in Wasser unlösliche Verbindung von Platinoxyd und weniger Kali, und b. eine mit gelbbrauner Farbe in Wasser lösliche; Säuren schlagen hieraus das Platinoxyd, mit etwas Kali und Säure verbunden, wieder nieder. TENNANT (*Scher. J.* 1, 308).

Schmelzt man Platin mit Kalihydrat und Salpeter, und wäscht mit Wasser, so bleibt ein theils purpurnes, theils gelbliches Oxyd, in Salzsäure schwierig löslich unter Rücklassung von Platin. — Zweifachchlorplatinkalium, mit viel concentrirtem Kali eingekocht, gibt eine gelbe Flüssigkeit, welche zu einer scharlachrothen Masse eintrocknet. Erhitzt man dieselbe nicht ganz bis zum Glühen, und zieht durch Wasser das Chlorkalium und überschüssige Kali aus, so bleibt rostfarbiges Platinoxydulkali, welches als gelbe Milch durchs Filter läuft, wenn dem Waschwasser kein Salz zugefügt wird. Es hält 7 Proc. Kali. Es löst sich in einigen Stunden nicht in heissem Vitriolöl oder Salpetersäure, welche jedoch das Kali entziehen; auch an kalte Salzsäure tritt es das meiste Kali ab; in mäßig starker Salzsäure löst es sich allmählig zu Zweifachchlorplatinkalium und freiem Zweifachchlorplatin. Bei anfangendem Glühen verliert das Platinoxyd die Hälfte des Sauerstoffs, so dass dunkelgefärbtes Platinoxydulkali bleibt. Das Platinoxydulkali verpufft heftig mit brennbaren Stoffen. — Erhitzt man obige scharlachrothe Masse, bis sie in glühenden Fluss kommt, so ist sie beim Erkalten nicht mehr roth, sondern schmutzig grünlichbraunlich, und lässt nach dem Auswaschen mit Wasser eine dunklere grüngelbe Verbindung von 1 At. Kali mit 5 At. Platin und soviel Sauerstoff, dass auf 1 At. Platin zwar mehr als 1/2, aber nicht ganz 2 At. kommen; dieselbe entwickelt beim Glühen Wasser und soviel Sauerstoff, dass Platinoxydulkali bleibt. Die rothgelbe Lösung der ungeglühten Verbindung in warmer Salzsäure,

mit noch mehr Chlorkalium versetzt, liefert außer Zweifachchlorplatin-  
kalium zuletzt auch Krystalle von Einfachchlorplatin-  
kalium. **BERZELIUS** (*Jahresber.* 9, 110).

**D. Schwefel-Platinkalium.** — Schmelzt man Doppelt-  
schwefelkalium in einem Platintiegel, so bildet sich eine Ver-  
bindung von Einfachschwefelkalium mit Schwefelplatin. Diese  
ist grün, und lässt beim Auflösen in Wasser rothbraunes  
Schwefelplatin. **BERZELIUS** (*Schw.* 34, 29).

**Wässriges.** — Das durch Hydrothion gefällte Schwefel-  
platin löst sich leicht in wässrigem Hydrothion-Kali. **BER-  
ZELIUS.**

**E. Schwefelsaures Platinoxydul-Kali?** — Dampft man  
ein Gemisch aus schwefelsaurem Kali und dem nach (2) be-  
reiteten schwefelsauren Platinoxydul ab, so entsteht unter  
Entfärbung der Flüssigkeit ein dunkel buttelgrüner Nieder-  
schlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen schwarz  
und glänzend erscheint, und beim Glühen schweflige und  
Schwefel-Säure entwickelt, während Platin nebst etwas  
schwefelsaurem Kali bleibt. **VAUQUELIN.**

**F. Schwefelsaures Platinoxyd-Kali; basisch.** — Mischt  
man schwefelsaures Platinoxyd mit Kali bis zur Aufhebung  
der sauren Reaction, und kocht die Flüssigkeit einige Minu-  
ten, so entfärbt sie sich unter Abscheidung dieses Doppel-  
salzes. Dasselbe ist schwarzbraun, stark glänzend, ge-  
schmacklos und luftbeständig. Enthält 78,32 Platinoxyd,  
10,84 schwefelsaures Kali und 10,84 Wasser. Wird durch  
Glühen unter Verlust von Sauerstoffgas zu einem Gemenge  
von Platin und schwefelsaurem Kali. Leicht in kochender  
Salzsäure löslich, wenig zersetzbar durch Salpetersalzsäure;  
nicht angreifbar durch kochende Salpetersäure, Schwefel-  
säure, Phosphorsäure, Essigsäure oder durch Ammoniak.  
**E. DAVY.**

**G. Zweifach-Iodplatin-*kalium*.** — 1. Man lässt die Lö-  
sung des Zweifachiodplatins in wässrigem Iodkalium kry-  
stallisiren, und befreit die Krystalle durch Weingeist von  
36° Bm. vom beigemengten freien Iodkalium. **LASSAIGNE**  
(*J. Chim. med.* 8, 715). — 2. Man dampft wässriges Zweifach-  
chlorplatin mit etwas überschüssigem Iodkalium fast bis zur  
Trockne ab, und wäscht den Rückstand mit Weingeist, so  
lange sich dieser färbt. **MATHER** (*Sill. amer. J.* 27, 257).

Schwarze rechtwinklige Tafeln, mit 4seitigen Pyramiden  
versehen; luftbeständig. **LASSAIGNE.** Schwarze Körner. **MA-  
THER.** — Entwickelt über 100° einen Theil des Iods. **LAS-  
SAIGNE.** Lässt beim Glühen 50,89 Proc. Platin und Iodkalium.  
**MATHER.** — Wird nicht durch Vitriolöl zersetzt. **LASSAIGNE.** —  
Löst sich sehr leicht in Wasser mit schön weinrother Farbe.  
Die sehr verdünnte Lösung bräunt sich bald, besonders im  
Lichte, und setzt an die Wandungen stahlgraues Zweifach-  
iodplatin ab. **LASSAIGNE.** Dasselbe fällt schon nach wenigen Minuten

als schwarzes Pulver nieder, unter Entfärbung der Flüssigkeit. **MAYEN.**  
 — Nicht oder sehr wenig in absolutem Weingeist löslich. **LASSAIGNE.**

			LASSAIGNE.	MATHER.	KANE *).
KJ	165,3	32,00	31,99	50,89	38,75
Pt	99	19,18	68,01	23,75	23,75
2J	252	48,82	49,11	37,50	37,50
KJ, PtJ <sub>2</sub>	516,3	100,00	100,00	100,00	100,00

\*) Das von **KANE** (*Phil. Mag. J. 2, 188*) untersuchte Salz wurde durch Schütteln von überschüssigem gepulvertem Iodkalium mit concentrirtem salzsauren Platinoxyd und mit etwas Aether und Sammeln auf einem Filter als schwarzes Pulver erhalten. Es löste sich leicht in Wasser zu einer weinrothen Flüssigkeit, die sich beim Abdampfen nicht zersetzte; auch in Kalilauge und Weingeist zeigte es sich löslich, nicht in Aether. **KANE** nimmt darin ein Aenderthalbiodplatin an.

**H. Zweifach-Bromplatinkalium.** — Man fügt zu wässrigem Zweifachbromplatin wässriges Bromkalium. Bei größserer Concentration fällt die Verbindung als cochenillrothes körniges Pulver nieder; bei größserer Verdünnung wird sie durch warmes Verdunsten in kleinen, äußerst schön rothen Krystallen erhalten, und bei freiwilligem Verdunsten in regelmäßigen Oktaedern und Cubooktaedern. — Das Salz verknistert in der Hitze unter Verdunklung seiner Farbe, und zersetzt sich unter Entwicklung von Bromdampf. Es löst sich schwer in Wasser, nicht in Weingeist. **BONSDORFF** (*Pogg. 19, 344; 39, 61*).

	Krystallisirt.	BONSDORFF.
KBr	117,6	31,50
Pt	99	26,51
2Br	156,9	41,99
KBr, PtBr <sub>2</sub>	373,4	100,00

**I. Einfach-Chlorplatinkalium.** — Die Lösung des bräunlichen Einfachchlorplatins in Salzsäure, mit Chlorkalium versetzt, liefert rothe, wasserfreie Säulen, leicht in Wasser mit rothgelber Farbe, nicht in Weingeist löslich, und daher durch diesen aus der wässrigen Lösung in zarten rosenrothen Krystallfasern fällbar. **MAGNUS** (*Pogg. 14, 241*).

	Krystallisirt.	MAGNUS.
KCl	74,6	35,69
Pt	99	47,37
Cl	35,4	16,94
KCl, PtCl	209	100,00

In der Kälte gibt schwefeligsaurer Kali mit wässrigem Zweifachchlorplatin den gelben Niederschlag von Zweifachchlorplatinkalium; aber beim Erhitzen löst er sich auf, und die entfärbte Flüssigkeit, abgedampft und erkältet, setzt weisse Krystallkörner ab, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. **BEATHEA** (*N. Ann. Chim. Phys. 7, 82*).

**K. Zweifach-Chlorplatinkalium.** — Fällt beim Vermischen des wässrigen salzsauren Platinoxyds mit Kali oder einem Kalisalz als ein citronengelbes Krystallmehl nieder; krystallisirt aus seiner wässrigen Auflösung in pomeranzenfarbenen Oktaedern. — Wird durch heftiges Erhitzen, wobei

es höchstens etwas Verknisterungswasser und außerdem bloß Chlor verliert, zu einem Gemenge von Platin und Chlorkalium. **BERZELIUS.** Erhitzt man das Salz nicht bis zum Schmelzen, so zersetzt sich nur ein Theil, und das abgeschiedene Platin bleibt nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser in Gestalt eines schwarzen Pulvers; schmelzt man es dagegen 1 Stunde lang, so ist alles Platin, wohl durch Zusammenschmelzen des Pulvers, in glänzende Blättchen verwandelt, die sich, im Verhältniss, als das Chlorkalium verdampft, zu einem Netze vereinigen; aber auch nach langem Schmelzen bleibt etwas Chlorplatinkalium unzersetzt, welches sich neben dem Chlorkalium in heissem Wasser löst. **JACQUELAIN** (*Ann. Chim. Phys.* 74, 213; auch *J. pr. Chem.* 22, 22). — Beim Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas erfolgt die Zersetzung vollständig. **BERZELIUS.** — Mit Kalihydrat und wenig Wasser erhitzt, bildet es eine klare Flüssigkeit, welche sich erst bei anfangendem Glühen unter Ausscheidung von Platinoxid zersetzt. — Das Salz löst sich wenig, mit blassgelber Farbe, in Wasser und in wässrigen Säuren, etwas besser beim Erhitzen, reichlicher in wässrigem Kali. Es scheidet sich aus der in der Hitze gesättigten Lösung in Kalilauge beim Erkalten nicht mehr ab, aufser bei Zusatz von Salzsäure. **H. ROSE.** — Es löst sich sehr leicht in mässig warmem, mit etwas Natron versetzten, wässrigen unterschwefligsauren Natron; in der Siedhitze entsteht viel Schwefelplatin und freie Schwefelsäure; ist das unterschwefligsaure Natron überschüssig, und man fügt Salzsäure hinzu, so wird das Platin beim Erwärmen vollständig gefällt. **HIMLY** (*Ann. Pharm.* 43, 152).

			<b>BERZELIUS. WURSER.</b>	
KCl	74,6	30,52	30,58	29,6
Pt	99	40,51	40,43	
2 Cl	70,8	28,97	28,99	
KCl, PtCl <sub>2</sub>	244,4	100,00	100,00	

**L. Zweifach-Fluorplatinkalium.** — Man fällt fluss-saures Kali durch eine unzureichende Menge von salzsaurem Platinoxid, gießt die Flüssigkeit vom Chlor-Platinkalium ab und dampft weiter ab. Es schießt ein dunkelbraunes, zerfließliches, nicht in Weingeist lösliches Salz an. **BERZELIUS** (*Pogg.* 1, 36).

**M. Salpetersaures Platinoxid-Kali.** — *Basisches.* — Kali fällt aus salpetersaurem Platinoxid die erste Hälfte des Oxyds als reines Hydrat, dann die andere Hälfte als heller braunes basisches Doppelsalz. **BERZELIUS.**

#### Platin und Natrium.

**A. Platin-Natrium.** — Verhält sich wie Platinkalium. **H. DAVY.**

**B. Platinoxidul-Natron.** — Zersetzt man Einfach-chlorplatin durch überschüssiges Natron, so löst sich ein Theil des Oxyduls im Natron auf. Aus der farblosen Auflösung schlägt Salpetersäure ein weißes, sehr voluminöses Oxydul nieder, welches an der Sonne bläulichgrau, in der

Wärme dunkelschwarz wird, beim Erhitzen 15 Proc. Sauerstoffgas liefert, und sich vor dem Trocknen in überschüssiger Salpetersäure ohne Farbe löslich zeigt. VAUQUELIN.

C. *Platinoxyd-Natron*. — Aus dem klaren wässrigen Gemisch von Zweifachchlorplatin und kohlen-saurem Natron setzt sich im Sonnenlichte oder bei 100° in einigen Tagen Platin-oxyd-Natron als ein röthlichgelber, theils pulvriger, theils krystallischer Niederschlag ab. W. DÖBEREINER (*Pogg.* 28, 180). Wendet man die Lösungen der beiden Salze möglichst concentrirt an, kocht das Gemisch bis zur Trockne ein, und wäscht mit Wasser aus, so ist der Niederschlag dichter und mehr ochergelb. FR. WEISS u. FR. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 21).

	WEISS u. DÖBEREINER.		
NaO	81,2	7,25	7,44
3PtO <sup>2</sup>	345	80,20	78,99
6HO	54	12,55	12,50
NaO, 3PtO <sup>2</sup> + 6Aq	480,2	100,00	98,93

Gibt beim Glühen erst Wasser, dann Sauerstoffgas und lässt einen schwarzen Rückstand, aus welchem sich das Natron durch Wasser ausziehen lässt. Das zurückbleibende schwarze Pulver scheint ein Gemenge von Platin und Platin-oxyd zu sein; wenigstens zieht Salzsäure Oxyd aus. — Ameisensäure verwandelt das Platin-oxyd-Natron in der Wärme unter lebhafter Kohlensäureentwicklung und Bildung von ameisen-saurem Natron in Platinmohr (III, 720). Erwärmte wässrige Kleesäure löst das Platin-oxyd-natron unter Kohlensäurebildung zu einer dunkeln Flüssigkeit auf, die beim Erkalten erst grün, dann dunkelblau wird, und kupfer-rothe Nadeln von kleesau-rem Platin-oxydul absetzt. Essig-säure entzieht dem Platin-oxyd-natron alles Natron mit wenig Platin-oxyd, und lässt reines ochergelbes Platin-oxydhydrat. Verdünnte Salpetersäure löst es leicht und vollständig auf, zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, die mit salpetersaurer Silberlösung einen gelben, in Salpetersäure löslichen Niederschlag erzeugt. W. DÖBEREINER. Verdünnte Sauerstoffsäuren entziehen ihm das Natron, ohne Platin-oxyd zu lösen; dem dichteren ochergelben entzieht selbst concentrirte Salpetersäure bloß das Natron. FR. WEISS u. FR. DÖBEREINER.

D. Mit dem von E. DAVY dargestellten Platin-oxydul (III, 724) gibt Borax ein schwarzes Glas, was sich später durch Reduction des Platins entfärbt.

E. *Schwefel-Platinnatrium*. — 1. Schmelzt man Platinsalmiak mit gleichviel Schwefel und geglühtem kohlen-saurem Natron, so erhält man eine Masse, welche sich, unter Abscheidung eines Theils des Schwefelplatins, in Wasser mit sehr dunkelrother Farbe löst. — 2. Durch Hydrothion gefälltes Schwefelplatin löst sich in wässrigem Einfachschwefelnatrium mit rother Farbe. VAUQUELIN.

**F. Schwefligsaures Platinoxidul-Natron.** — a.  $3(\text{NaO}, \text{SO}^2) + \text{PtO}, \text{SO}^2$ . — 1. Man fällt schwefligsaures Platinoxidul durch kohlenaures Natron. — 2. Man leitet durch wässriges Zweifachchlorplatin schwefligsaures Gas bis zur völligen Sättigung, fügt kohlenaures Natron hinzu, und wäscht den voluminösen weissen Niederschlag mit Wasser aus. — In trockenem Zustande weisses amorphes Pulver, in feuchtem mit einem Stich ins Gelbe; bleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung als weisser Firniss. Verhält sich, in Wasser gelöst, gegen Pflanzenfarben neutral. LITTON u. SCHNEDERMANN (*Ann. Pharm.* 42, 316).

	Bei 200° getrocknet.		LITTON u. SCHNEDERMANN.
3 NaO	93,6	28,48	28,14
PtO	107	32,56	31,87
4 SO <sup>2</sup>	128	38,96	38,24
$3(\text{NaO}, \text{SO}^2) + \text{PtO}, \text{SO}^2$	328,6	100,00	99,25

Das bei 100° getrocknete Salz verliert bei 200° 3,90 bis 4,16 bis 4,28 Wasser, ungefähr = 1½ At. Ueber 240° wird es dunkler, zersetzt sich aber erst bei anhaltendem Glühen vollständig, wobei Platin mit schwefelsaurem und schwefligsaurem [?] Natron bleibt. — Chlor, durch die wässrige Lösung des Salzes geleitet, wirkt zersetzend. Säuren lösen es unter Entwicklung der schwefligen Säure; aus der Lösung in Salzsäure fällt Ammoniak das grüne Einfachchlorplatinammoniak von MAGNUS; die dunkle Lösung in Schwefelsäure hält schwefelsaures Natron und schwefelsaures Platinoxidul, welches bei hinreichender Concentration metallisches Platin absetzt. Die Lösung des Salzes in wässrigem Cyankalium lässt beim Abdampfen Krystalle von Einfachcyanplatinkalium. Die Lösung des Salzes in Wasser wird nicht durch Hydrothion und Hydrothionammoniak gefällt, ausser bei Zusatz einer Säure, welche das Salz zersetzt, und langsam in der Kälte, sogleich in der Wärme, eine braunrothe Färbung der Flüssigkeit und Absatz von Schwefelplatin veranlasst. In kochendem wässrigen Hydrothion-Ammoniak oder -Kali löst sich das Salz allmählig, worauf bei Säurezusatz Schwefelplatin niederfällt. Kochendes Kali oder Natron wirkt nicht zersetzend auf das Salz. — Dasselbe löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in heissem, so dass es sich beim Erkalten trübt. Kochsalz fällt es daraus in weissen Flocken; ähnlich, aber schwächer fallend wirken Salmiak, salzsaurer Baryt und salpetersaures Silberoxyd. Das Salz löst sich nicht in Kochsalzlösung und Weingeist. LITTON u. SCHNEDERMANN.

b.  $\text{NaO}, \text{SO}^2 + \text{PtO}, \text{SO}^2$ . — Löst man das Salz a nur in soviel verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure, als zur Lösung nöthig ist, und verdunstet die Flüssigkeit in gelinder Wärme, so scheidet sich unter Entweichen von schwefliger Säure ein gelbliches Pulver aus, welches mit wenig kaltem

Wasser gewaschen wird. — Dasselbe löst sich ziemlich leicht in Wasser zu einer Lackmus schwach röthenden Flüssigkeit, die durch Kochsalz nicht gefällt wird, und sich übrigsens wie die von Salz a verhält. LITTON u. SCHNEDERMANN.

	Bei 100° getrocknet.	LITTON u. SCHNEDERMANN.
NaO	31,2	14,78
PtO	107	50,66
2SO <sub>2</sub>	64	30,30
HO	9	4,26

NaO, SO<sub>2</sub> + PtO, SO<sub>2</sub> + Aq 211,2 100,00

G. *Schwefelsaures Platinoxyd-Natron*; basisch. — Wird wie das entsprechende Kalisalz (III, 752) erhalten. Enthält 84,16 Proc. Platinoxyd, 7,11 schwefelsaures Natron und 8,73 Wasser. E. DAVY.

H. *Zweifach-Iodplatinnatrium*. — Durch Lösen des Zweifachiodplatins in wässrigem Iodnatrium. Bleigraue gestreifte Nadeln, zerfließlich, sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich. LASSAIGNE.

I. *Zweifach-Bromplatinnatrium*. — Wie das Kaliumsalz dargestellt. Luftbeständige, leicht in Wasser und Weingeist lösliche dunkelrothe Säulen. BONDORFF (Pogg. 19, 343; 33, 61).

	Trocken.	Krystallstr.	BONDORFF.
NaBr	161,6 28,43	NaBr 101,6 24,70	25,55
Pt	99 27,70	Pt 99 24,06	26,70
2Br	156,8 43,87	2Br 156,8 38,11	37,11
		6HO 54 13,13	13,64

NaBr, PtBr<sub>2</sub> 357,4 100,00 + 6Aq 411,4 100,00 100,00

K. *Einfach-Chlorplatinnatrium*. — Wie das entsprechende Kaliumsalz dargestellt. — Roth, nicht krystallisirbar; löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist. MAGNUS.

L. *Zweifach-Chlorplatinnatrium*. — Wässriges Zweifachchlorplatin, mit Kochsalz versetzt und abgedampft, liefert die gewässerte Verbindung in morgenrothen Säulen und Tafeln, welche bei vorsichtigem Erhitzen ihr Wasser verlieren und das trockne Salz als pomeranzengelbes Pulver lassen. Dieses bläht sich in stärkerer Hitze auf, zersetzt sich aber nur in heftiger vollständig, ein Gemenge von Chlornatrium und Platin lassend. VAUQUELIN. — Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist. Aus der wässrigen Lösung fällt Salmiak Platinsalmiak, während Kochsalz gelöst bleibt. Aetzendes oder kohlen-saures Kali oder Natron gibt mit der Lösung einen Niederschlag, der sich im Ueberschusse des Alkali's wieder löst. MUSSIN-PUSCHKIN (Crel Ann. 1800, 1, 91).

	Trocken.	Krystallstr.	BERZELIUS.	VAUQUELIN.
NaCl	58,6 25,66	NaCl 58,6 20,75	80,75	80
Pt	89 48,35	Pt 99 85,06		
2Cl	70,8 30,99	2Cl 70,8 25,07		
		6HO 54 19,12	19,25	20
NaCl, PtCl <sub>2</sub>	228,4 100,00	+ 6Aq 282,4 100,00	100,00	100



Fügt man zu wässrigem Zweifachchlorplatin, welches keine freie Salzsäure hält, soviel Natron, dass die Flüssigkeit noch nicht alkalisch reagirt, und lässt freiwillig verdunsten, so bilden sich luftbeständige braungelbe und perlglänzende graue Blättchen, Lackmus nicht röthend, leicht, mit dunkelbrauner Farbe in Wasser löslich. Dieselben verlieren bei gelindem Erwärmen, unter gelber Färbung, 15 Proc. Wasser; beim Glühen lassen sie, außer Chlornatrium, 20 Proc. Platin. VAUQUELIN.

**M. Zweifach-Fluorplatinatrium.** — Gummiartig, dunkelbraun, zerfällt mit Wasser in sich lösendes saures und zurückbleibendes basisches Salz. BERZELIUS.

**N. Salpetersaures Platinoxid-Natron; basisch.** — Fällt beim Versetzen des salpetersauren Platinoxids mit Natron nach dem, zuerst sich abscheidenden, reinen Hydrat nieder. Wird beim Trocknen weiß. BERZELIUS.

#### Platin und Baryum.

**A. Platin-Baryum.** — Platin schmilzt mit gleichviel Baryum vor dem Knallgasgebläse zu einem bronzefarbenen Metall zusammen, welches in 24 Stunden zu einem röthlichen Pulver zerfällt. CLARKE (*Gibb.* 62, 372).

**B. Platinoxid-Baryt.** — Fällt bei starker Uebersättigung eines Platinoxidsalzes mit Baryt nieder. Hellgelbes Pulver, welches beim Glühen in ein Gemenge von Platin und Baryt zerfällt. BERZELIUS (*Lehrb.*). — Die salzsaure Platinlösung verhält sich gegen Baryt im Dunkeln und im Lichte, wie gegen Kalk, und liefert eine der HERSCHEL'schen ganz ähnliche Verbindung. FR. WEISS u. FR. DÖBEREINER.

**C. Schwefelsaurer Platinoxid-Baryt.** — Salzsaurer Baryt erzeugt in schwefelsaurem Platinoxid einen braunen, geschmacklosen Niederschlag, welcher in der Glühhitze bloß Wasser entwickelt; nicht durch Alkalien zersetzbar ist; sich in erhitzter Schwefelsäure oder Salpetersalzsäure, aber nicht in Wasser und kochender Salz- oder Salpeter-Säure löst. E. DAVY. — Mischt man salzsaures Platinoxid mit salzsaurem Baryt und fügt Schwefelsäure hinzu, so fällt mit dem schwefelsauren Baryt alles Platinoxid nieder. BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 14, 376).

**D. Zweifach-Iodplatinbaryum.** — Dem Natriumsalze ähnlich, etwas weniger zerfließlich. LASSAIGNE.

**E. Zweifach-Bromplatinbaryum.** — Rothe Säulen, in trockner Luft beständig. BONDORFF.

**F. Zweifach-Chlorplatinbaryum.** — 1. Man lässt ein Gemisch von salzsaurem Platinoxid und überschüssigem salzsauren Baryt freiwillig verdunsten, zieht die gebildeten Krystalle mit wenig kaltem Wasser aus, wobei der zugleich krystallisirte salzsaure Baryt größtentheils zurückbleibt, lässt die Lösung verdunsten, zieht nochmals mit kaltem Wasser aus, und lässt wieder verdunsten. BONDORFF. — 2. Man übersättigt salzsaures Platinoxid mit Barytwasser, oder kocht

es mit kohlensaurem Baryt, und verdunstet das Filtrat (welches bei Anwendung von Barytwasser zuerst noch kohlensauren Baryt absetzt) an der Luft zum Krystallisiren. **BERZELIUS** (*Lehrb.*).

Luftbeständige, wasserhaltende rhombische Säulen mit Winkeln der Seitenkanten = 107 und 73°. **BONSDORFF**. Hellgelb **BERZELIUS**, pomeranzengelb **BONSDORFF**. Sie verwittern bei 70° zu einem undurchsichtigen Pulver, welches erst in stärkerer Hitze den Rest des Wassers verliert. Beim Glühen bleibt Platin mit Chlorbaryum. **BONSDORFF** (*Pogg.* 17, 250).

	Trocken.			Krystallisirt.		<b>BONSDORFF</b> .
BaCl	104	37,98	BaCl	104	33,57	33,56
Pt	99	36,16	PtCl <sub>2</sub>	169,8	54,81	52,48
2 Cl	70,8	25,86	4 H <sub>2</sub> O	86	11,62	12,06
BaCl, PtCl <sub>2</sub>		273,8 100,00	+ 4 Aq		309,8 100,00	100,00

Kocht man salzsaures Platinoxyd mit kohlensaurem Baryt, so entsteht ein schweres, pomeranzengelbes, leicht in Wasser lösliches Pulver, welches beim Glühen erst Wasser entwickelt und sich dann zersetzt. **BERZELIUS** (*Lehrb.*).

#### Platin und Strontium.

**A. Platinoxyd-Strontian.** — Wie Platinoxyd-Baryt.

**B. Zweifach-Chlorplatinstrontium.** — Wird wie das Baryumsalz nach (1) dargestellt. Rhombische Säulen mit Winkeln der Seitenkanten von ungefähr 93 und 87°; oft feinstrahlige Masse. Luftbeständig, in der Wärme verwitternd, höchst leicht in Wasser löslich. **BONSDORFF**.

	Trocken.			Krystallisirt.		<b>BONSDORFF</b> .
SrCl	79,4	31,86	SrCl	79,4	24,72	24,64
Pt	99	39,73	PtCl <sub>2</sub>	169,8	52,86	52,52
2 Cl	70,8	28,41	8 H <sub>2</sub> O	72	22,42	22,84
SrCl, PtCl <sub>2</sub>		249,2 100,00	+ 8 Aq		321,2 100,00	100,00

Der kohlensaure Strontian fällt, gleich dem kohlensauren Baryt, aus salzsaurem Platinoxyd beim Kochen ein ähnliches pomeranzengelbes pulvriges basisches Salz. **BERZELIUS**.

#### Platin und Calcium.

**A. Platinoxyd-Kalk.** — **HERSCHEL's Niederschlag.** — Wässriges Zweifachchlorplatin lässt sich im Dunkeln mit überschüssigem Kalkwasser ohne alle Fällung mischen. Das Gemisch setzt im Dunkeln nur nach sehr langer Zeit einige Flocken ab, dann nichts mehr. Aber im Sonnenlicht wird es sogleich milchig und gibt einen reichlichen weissen pulverigen, sich schnell absetzenden Niederschlag. Bei zu wenig Kalk ist er blassgelb. Wie das farblose, wirkt das violette Licht, aber nicht das rothe oder gelbe; so bleibt das Gemisch klar, wenn es in einer Röhre in einem mit schwefelsaurer Rosentinctur oder mit einer gelben Flüssigkeit gefüllten Gefäße dem Sonnenlichte dargeboten wird. **HERSCHEL** (*Phil. Mag.* J. 1, 58; auch *Schw.* 65, 262; auch *Ann. Pharm.* 3, 317). — Der Niederschlag ist gelbweiss. **Fr. DÖBEREINER**.

$\text{CaCl} + \text{CaO}, 2\text{PtCl}_2 + 7\text{Aq}?$			a, 1	b, 1		a, 2	b, 2
2Ca	40	10,83	9,04	9,06	CaO	12,664	12,68
2Pt	198	32,60	53,09	53,70	Pt	53,023	62,28
5O	40	10,83	10,45	10,49	O	8,687	
Cl	35,4	9,40	9,37	9,35	Cl	9,368	9,35
7HO	63	16,74	17,65	17,87	HO	17,650	17,87
			376,4	100,00	99,53	99,97	101,842 101,78

a, 2 ist die ursprüngliche Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung von FR. WEISS u. FR. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 18); b, 2 die von FR. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 252). Diese sind unter a, 1 und b, 1 so berechnet worden, dass sie mit der vorstehenden Berechnung verglichen werden können.

Die Verbindung verliert bei starkem Rothglühen im bedeckten Tiegel 25 Proc. an Wasser und Sauerstoff, und verwandelt sich in ein dunkelviolettes Pulver, welches sich mit Wasser stark erhitzt, und aus welchem Salpetersäure den Kalk und das Chlorcalcium zieht, dunkelviolettes Platinoxydul (III, 729—723) zurücklassend. W. DÖBEREINER (*Pogg.* 29, 180). — Salzsäure löst die Verbindung leicht auf. Salpetersäure löst sie im frischen Zustande völlig, im trocknen unter Zurücklassung von etwas Platinoxyd; mit dieser Lösung gibt salpetersaures Silberoxyd einen pomeranzengelben, nicht in unterschwefligsauren Alkalien löslichen Niederschlag. HERSCHEL. Die Verbindung löst sich in der kleinsten Menge von Salpetersäure, und hierzu gefügter Salmiak fängt erst nach einigen Stunden an, Platinsalmiak zu fällen, was mehrere Tage fort dauert. FR. WEISS u. FR. DÖBEREINER.

**B. Zweifach-Bromplatincalcium.** — Luftbeständige, scharlachrothe Säulen. BONDORFF.

**C. Zweifach-Chlorplatincalcium.** — Bei freiwilligem Verdunsten eines wässrigen Gemisches von Zweifachchlorplatin und nicht überschüssigem Chlorcalcium erhält man blofs Dendriten nebst braungelber gallertartiger Masse; hält aber das Gemisch überschüssiges Chlorcalcium und wird es bei gelinder Wärme verdunstet, so liefert es deutliche Krystalle, die auf Papier von den zerfließenden Krystallen des salzsauren Kalks befreit werden. — Kleine, schwach geschobene Säulen mit nur wenig schief aufgesetzten Endflächen, wohl isomorph mit dem Strontiumsalze. Beim Erhitzen zerfallen sie unter Verlust des Krystallwassers zu einem gelben Pulver, welches an der Luft wieder sein Wasser aufnimmt. BONDORFF.

Trocken.			Krystallisirt.			BONDORFF.
CaCl	55,4	24,60	CaCl	55,4	18,64	-19,45 *)
Pt	99	43,96	Pt	99	33,31	22,69
2Cl	70,8	31,44	2Cl	70,8	23,82	24,10
			8HO	72	24,23	24,76
CaCl, PtCl <sub>2</sub>	226,2	100,00	+8Aq	297,2	100,00	100,00

\*) Diese Zahl soll wohl heißen: 18,45.

## Platin und Magnium.

**A. Zweifach-Bromplatinmagnium.** — Wasserhaltende, ziemlich luftbeständige, dunkelscharlachrothe Säulen. BONDORFF.

**B. Zweifach-Chlorplatinmagnium.** — Die wässrige Lösung der beiden Chlormetalle liefert beim freiwilligen Verdunsten luftbeständige, röthlichgelbe, regelmässig 6seitige Säulen (von einem stumpfen Rhomboeder mit beinahe  $130^\circ$  abzuleiten), und zu seidenglänzenden Büscheln vereinigte Nadeln. Dieselben verlieren von ihren 6 At. Wasser beim Erhitzen 4 At., und zerfallen zu einem gelbbraunen Pulver, welches an der Luft bald wieder das verlorne Wasser anzieht und damit die frühere Färbung erhält, und welches sich in Wasser unter Wärmeentwicklung löst. BONDORFF.

	Trocken.			Krystallisirt.		BONDORFF.
MgCl	47,4	21,82	MgCl	47,4	17,48	18,08
Pt	99	45,58	PtCl <sub>2</sub>	169,8	62,81	61,09
2 Cl	70,8	32,60	6 HO	54	19,91	20,88
MgCl, PtCl <sub>2</sub>		217,3	+ 6 Aq		271,3	100,00

Beim Kochen des salzsauren Platinoxids mit kohlensaurer Bittererde entsteht ein pomeranzengelbes, nicht in Wasser lösliches Pulver, welches beim Glühen ein Gemenge von Platin und Bittererde lässt. BERZELIUS.

## Platin und Aluminium.

**Schwefelsaure Platinoxid-Alaunerde.** — Salzsaure Alaunerde erzeugt in schwefelsaurem Platinoxid einen braunen, gallertartigen Niederschlag, welcher zu einem luftbeständigen, schwarzen, glänzenden Pulver austrocknet, welches in der Glühhitze blofs Wasser, gegen 27 Procent betragend, entwickelt, und nicht in Wasser und in kalten Mineralsäuren, höchst wenig in erhitzten löslich ist. E. DAVY.

## Platin und Silicium.

**A. Silicium-Platin.** — 1. Silicium, für sich im Platintiegel geglüht, verbindet sich nicht mit dessen Masse; reducirt man aber Fluorsiliciumkalium durch Kalium, so dringt das Silicium da in den Tiegel tief ein, wo ihn das Kalium berührt. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 220). — 2. Platin ist zwischen Kohlenpulver, nicht zwischen Lampenrufs, in starkem Essenfeuer schmelzbar, wobei es aus der Kohle  $\frac{1}{2}$  Proc. Silicium aufnimmt. BOUSSINGAULT, BERZELIUS. — 3. Platinblech, zwischen Kohlenstaub 4 Stunden lang einem, keine Schmelzung bewirkenden, Essenfeuer ausgesetzt, wird ebenfalls mit Silicium durchdrungen und matt. BOUSSINGAULT. — Die Verbindung ist grauweiß, hart, von körnigem Bruche, schwer zu schneiden und zu feilen; ritzt Platin und Eisen, und lässt sich durch rasches Abkühlen nicht härten; (2) hat ein spec. Gewicht von 20,5 BOUSSINGAULT, von 18,3 BERZELIUS, (3)

## Platin.

17,5 bis 18,0 BOUSSINGAULT. Berstet in der Kälte bald unter dem Hammer, ist in der Glühhitze völlig spröde. — Ist sich weder durch Erhitzen beim Zutritt von Luft, noch durch Cämentation mit Braunstein wieder ductil machen. — Ist sich in Salpetersalzsäure schwieriger als Platin, unter Abspaltung einer dicken Rinde von gallertartiger Kieselsäure, welche, durch Abdampfen und Aufnahme in Wasser vollständig erhalten, 1 Procent beträgt. BOUSSINGAULT (*Ann. Phys.* 16, 5). Hieraus wird es erklärlich, wie PRECHT (*Gibb.* 112) das Platin im starken Essenfeuer schmelzbar fand, aber ein Gewicht von 17,7 spec. Gewicht erhielt, welches, besonders in der Hitze, wohl malleabel war.

**B. Zweifach-Fluorsiliciumplatin.** — Die gelbe Lösung des Platinoxydhydrats in Kieselflußsäure trocknet zu einem braunen Gummi ein, das beim Wiederauflösen in Wasser ein braunes basisches Salz zurückläßt. BERZELIUS (*Pogg.* 41).

**C. Das Platinoxydul von E. DAVY (III, 724)** gibt, mit Kohlenpulver geschmolzen, ein dunkelbraunes Glas.

## Platin und Scheel.

**A. Scheel-Platin.** — Leicht zerbröckelndes Gemisch. LUYART.

**B. Dreifachschwefelscheel-Zweifachschwefelplatin.** —  $2\text{WS}^3$ . — Wässriges Dreifachschwefelscheelkalium gibt Platinoxydsalzen eine tief dunkelrothe Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit einen schwarzen Niederschlag absetzt. BERZELIUS.

## Platin und Molybdän.

**A. Molybdän-Platin.** — Gleiche Theile geben einen dichten, spröden, ungestalteten Klumpen, der auf dem Bruche matt, hellgrau und metallglänzend ist; 4 Th. Platin auf 1 Th. Molybdän bilden ein hartes, sprödes, blaugraues Gemisch, körnigem Bruche. HJELM.

**B. Dreifachschwefelmolybdän-Zweifachschwefelplatin.** —  $\text{PtS}^3, 2\text{MoS}^3$ . — Schwarzbrauner Niederschlag. BERZELIUS.

**C. Vierfachschwefelmolybdän-Zweifachschwefelplatin.** —  $\text{PtS}^3, 2\text{MoS}^4$ . — Dunkelrother Niederschlag. BERZELIUS (*J.* 7, 286).

## Platin und Vanad.

**Vanad-Platin.** — Bei öfterem Glühen von Vanad-Präparaten im Platintiegel erhält dieser leicht einen dünnen Überzug von Vanadplatin, ohne Aenderung von Glanz und Härte; aber beim Glühen an der Luft bedeckt er sich mit kohlenartiger Vanadsäure, welche die weitere Oxydation legirten Vanads hindert. Daher muss man die beim Glühen gebildete Vanadsäure durch Kali wegnehmen, wieder an der Luft glühen,

wieder mit Kali behandeln und so 5 bis 6mal, um den Tiegel rein zu erhalten. **BERZELIUS.**

#### Platin und Chrom.

**Chromsaures Platinoxyd.** — Chromsaures Kali erzeugt in salzsaurem Platinoxyd einen dunkelrothen, beim Trocknen ziegelroth werdenden Niederschlag. **THOMSON.**

#### Platin und Mangan.

**A. Zweifach-Bromplatinmangan.** — Dunkelrothe 6seitige Säulen, welche mit dem Magniumsalze isomorph zu sein scheinen; in trockenerer Luft haltbar, in feuchterer zerfließend. **BONSDORFF.**

**B. Zweifach-Chlorplatinmangan.** — Bereitung und Krystallform, wie bei dem Magniumsalze. Dunkler gelb, zerfällt beim Verjagen seines Krystallwassers zu einem blasscitronengelben Pulver. **BONSDORFF.**

	Trocken.		Krystallsirt.		BONSDORFF.	
MnCl	63,4	27,19	MnCl	63,4	22,08	23,03
Pt	29	42,45	PtCl <sub>2</sub>	169,8	59,12	58,63
2 Cl	70,8	80,86	6 H <sub>2</sub> O	54	18,90	18,35
MnCl, PtCl <sub>2</sub>		233,2	+ 6 Aq		287,2	100,00

#### Platin und Arsen.

**A. Arsen-Platin.** — 100 Th. schwammiges Platin, mit überschüssigem Arsen erhitzt, liefern unter lebhafter Feuerentwicklung 173,5 Arsenplatin. Beim Erhitzen von Platin mit arseniger Säure und kohlsaurem Natron bildet sich Arsenplatin und arsensaures Natron. Arsenige oder Arsen-Säure, für sich mit Platin erhitzt, zeigen keine Einwirkung. **GEHLEN.** Auch in Platinfolie eingewickeltes Arsen gibt vor dem Löthrohr lebhaftes Feuer. **MURRAY (Edinb. phil. J. 4, 202).** — Das Gemisch ist spröde und leichtflüssig. — An der Luft längere Zeit immer stärker erhitzt, so dass es nicht zum Schmelzen kommt, verwandelt es sich unter allmäliger Verbrennung des Arsens in poroses, bearbeitbares Platin.

**B. Arsensaures Platinoxyd.** — Arsensaures Natron erzeugt mit salpetersaurem Platinoxyd einen hellbraunen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag. **THOMSON.**

**C. Dreifachschwefelarsen-Zweifachschwefelplatin.** — Der erst dunkelgelbe Niederschlag wird allmählig dunkelbraun und nach dem Trocknen schwarz, von dunkelbraunem Pulver. Er verliert bei der Destillation einen Theil des Operments, schmilzt und gesteht dann beim Erkalten zu einer schwarzen Masse, von glasigem Bruche und grauem metallischen Pulver; in der Weißglühhitze entwickelt die Verbindung noch mehr Operment und schrumpft zu einem heller gefärbten porösen Klumpen zusammen, der noch Schwefel und Arsen

, und vor dem Löthrohre leicht schmilzt. **BERZELIUS** (sg. 7, 150).

**D. Fünffachschwefelarsen-Zweifachschwefelplatin.** — wohl das drittel-, als das halb-saure Fünffachschwefelnatrium gibt mit wässrigem Zweifachchlorplatin eine kergelbe Flüssigkeit, die sich allmählig dunkelbraun färbt durch Eisenvitriol unter Fällung eines braunschwarzen Res entfärbt wird. **BERZELIUS.**

Mischt man Zweifachchlorplatin mit wässriger arseniger Säure, mit wenig Ammoniak, so entsteht ein gelber, sich bald lauchgrüner Niederschlag, welcher beim Erhitzen ein Sublimat von Salmiak arseniger Säure gibt und Platin lässt. **SIMON** (*Pogg.* 40, 441).

#### Platin und Antimon.

**Platin-Antimon.** — 1 Th. Platinschwamm vereinigt sich 2 Antimonpulver leicht und unter lebhaftem Erglühen, schmilzt damit bei stärkerem Erhitzen zu einem hellgrauen, spröden, feinkörnigen Gemisch zusammen. **GEH-**

Auch beim Einwickeln von Antimon in dünnes Platinblech und zten vor dem Löthrohre erhält man lebhaftes Feuer. **MURRAY.** — Gemisch verliert sein Antimon beim Erhitzen an der t fast vollständig, und lässt hämmerbares Platin. **FOX** (*Phil.* 13, 467).

#### Platin und Tellur.

**Zweifachschwefeltellur - Zweifachschwefelplatin.** —  $S^2, 2TeS^2$ . — Zweifachschwefeltellurkalium gibt mit srigem Zweifachchlorplatin ein dunkelgelbes Gemisch, ches erst nach einigen Tagen das Schwefelsalz in durch- inenden, dunkelblauen Flocken fallen lässt, die nach Trocknen schwarz erscheinen. **BERZELIUS.**

#### Platin und Wismuth.

**Platin-Wismuth.** — 1 Th. Platinschwamm, mit 2 Wis- h erhitzt, verbindet sich leicht, aber ohne Feuerentwick- ; zu einem bläulichgrauen, spröden, leichtflüssigen Metall blättrigem Bruche. **GEHLEN.** Bei rabigem Schmelzen nen sich beide Metalle unvollkommen ihrem spec. Gewicht 1. Bei starkem Glühen des Gemisches an der Luft ver- nt das meiste Wismuth zu verglastem Oxyd, bis der kstand nicht mehr schmelzbar ist.

#### Platin und Zink.

**A. Platin-Zink.** — 1 Th. Platinschwamm verbindet sich  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Zink noch vor dem Glühen unter lebhafter, ur Explosion steigender Feuerentwicklung. **GEHLEN, FOX.** dem Löthrohre gibt das in Platinfolie eingewickelte Zink von allen llen das lebhafteste Feuer. **MURRAY.** — Die Verbindung ist lichweifs, sehr hart, leicht schmelzbar. Das Platin wird h  $\frac{1}{4}$  Zink und das Zink wird durch  $\frac{1}{20}$  Platin spröde.

Das Gemisch, an der Luft geglüht, verliert den größten Theil des Zinks durch Oxydation, bis es aufhört schmelzbar zu sein.

Das schwarze Pulver, welches bleibt, wenn man die Legirung von 1 Th. Platin und 4 Zink mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, ist kein reines Platin, sondern hält noch 31 Proc. Zink; beim Glühen an der Luft nimmt sein Gewicht um 3 Proc. zu. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 58, 444).

**B. Zweifach-Iodplatinzink.** — Undeutlich krystallisirend, zerfließlich. Salzmasse von schrumpfendem Geschmack. LASSAIGNE.

**C. Zweifach-Bromplatinzink.** — Luftbeständige, hochrothe, 6seitige Säulen, mit den Flächen des Rhomboeders beendigt, und zu Büscheln vereinigte Nadeln; mit dem folgenden Chlorsalz E, so wie mit den entsprechenden Brom- und Chlor-Salzen des Magniums und Mangans isomorph. BONDORFF.

**D. Einfach-Chlorplatinzink.** — Man fällt die Lösung des Platins in überschüssiger Salpetersalzsäure nur theilweise durch Zink, so dass die Lösung blasser gelb erscheint, und dampft das Filtrat ab. Zuerst entstehen Krystalle von D, dann von E. Wirkt das Zink kürzere Zeit ein, so erhält man vorzüglich Krystalle von E; wirkt es ein, bis neben dem Platin ein gelbliches Pulver niederfällt, und kocht man aus, und filtrirt, so schießt vorzugsweise D an. — Kleine, glänzende, hellgelbe, ziemlich harte Krystalle. — Sie färben sich beim Erhitzen im Glasrohr ohne Wasserverlust dunkelorange, dann braungelb; bei stärkerem Feuer zerfallen sie unter vorhergehender hüpfender Bewegung in Chlor, Platin und Chlorzink. — Sie werden durch Schwefelsäure wenig angegriffen. Sie lösen sich sehr wenig in kaltem Wasser, leichter in kochendem, daraus durch Erkalten oder Weingeistzusatz abscheidbar. Die wässrige Lösung gibt mit Hydrothionammoniak einen braunen Niederschlag, mit salzsaurem Halbachlorkupfer einen schön gelben, mit salpetersaurem Silberoxyd einen schmutzig fleischrothen. HÜNEFELD (*Schw.* 60, 197).

			Oder:			HÜNEFELD.
ZnCl	67,4	33,40	Zn	32	15,86	16,0
Pt	99	49,06	Pt	99	49,06	47,8
Cl	35,4	17,54	2 Cl	70,8	35,08	34,6
ZnCl, PtCl	201,8	100,00		201,8	100,00	98,4

**E. Zweifach-Chlorplatinzink.** — 1. Man verfährt, wie bei D angegeben ist, und lässt das Zink kürzere Zeit einwirken. Das zuerst krystallisirende Salz D trennt man vom später anschliessenden Salz E durch Weingeist, welcher letzteres löst. HÜNEFELD. — 2. Concentrirte Lösungen des Zweifachchlorplatins und Chlorzinks mischen sich unter starker Wärmeentwicklung, und setzen sogleich Krystalle des Chlorsalzes ab. BONDORFF.

Große pomeranzengelbe Säulen von der Form des Zir-



kons., von pomeranzengelbem Pulver und schrumpfendem Geschmack, HÜNEFELD; isomorph mit den entsprechenden Salzen des Magniums und Mangans, BONSDORFF. -- Die Krystalle werden beim Erhitzen unter Verlust des Wassers braun, dann grau, liefern beim Glühen Chlorgas und sublimirtes Chlorzink, und lassen Platin. Sie werden durch Schwefelsäure leicht zersetzt, unter Entwicklung von Salzsäure und Chlor. Sie zerfließen an der Luft (nach BONSDORFF nicht), und lösen sich leicht in Wasser und Weingeist. Die wässrige Lösung gibt mit Hydrothionammoniak einen braunen, mit salzsaurem Halblehrlorkupfer und salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag. HÜNEFELD.

Trocken.				Krystallisirt.			
ZnCl	67,4	38,41		Zn	32	10,99	HÜNEFELD.
Pt	99	41,74		Pt	99	84,00	32,34
2 Cl	70,8	29,85		3 Cl	106,2	36,47	35,26
				6 HO	54	18,54	
ZnCl, PtCl <sup>2</sup>				+ 6 Aq			
	237,2	100,00			291,2	100,00	

#### Platin und Kadmium.

A. *Platin-Kadmium*. — Durch Erhitzen des Platins mit überschüssigem Kadmium, bis der Ueberschuss desselben verdampft ist. Fast silberweiß, sehr spröde, sehr feinkörnig, strengflüssig. Enthält 46,02 (1 At.) Platin auf 53,98 (2 At.) Kadinium. STROMEYER.

B. *Zweifach-Chlorplatinkadmium*. — Bereitung und Form der gewässerten Krystalle, wie beim Magniumsalze; Farbe dunkler gelb. BONSDORFF.

#### Platin und Zinn.

A. *Platin-Zinn*. — 1 Th. Platinschwamm, mit 2 Zinnfeile erhitzt, liefert unter heftigem rothen Erglühen ein zinnweißes, sprödes Metall von blättrigem Gefüge. GEHLEN. Rollt man Stanniol mit feinem Platinblech zusammen, und erhitzt vor dem Löthrohr auf der Kohle, so erfolgt die Verbindung mit einer Art von Explosion. CLARKE (*Ann. Phil.* 14, 329 u. 470), MURRAY (*Edinb. Phil. J.* 4, 202). — Gleiche Theile bilden ein dunkelgefärbtes, hartes, sprödes, ziemlich schmelzbares Gemisch von grobem Korne. 12 Th. Zinn auf 1 Platin sind etwas streckbar.

Der in salzsaurem Platinoxyd durch salzsaures Zinnoxidul erzeugte Niederschlag ist vielleicht eine Verbindung von Zinnsäure mit Platinoxidul. FISCHER (*Schw.* 56, 361).

B. *Einfachchlorplatin - Einfachchlorzinn*. — a. *Mit mehr Zinn*. — Satt roth. Löst sich nur wenig in Wasser, mit lebhaft rother Farbe; wird durch mehr Wasser in Salzsäure und ein schokoladebraunes Pulver zersetzt, welches neben Einfachchlorplatin-Einfachchlorzinn auch Zinnoxidul hält, und welches beim Uebergießen mit Ammoniak schwarze Krystallkörner liefert, beim Erhitzen, gleich Zunder, zu Zinnoxid und Platin verbrennend. KANE. — b. *Mit weniger*

**Zinn.** — Grünbraun, krystallisch, sehr zerfließlich; wird durch grössere Wassermengen in ein Gemenge von Zinn-oxyd und Platinoxid [Oxydul?] zersetzt. KANE (*Phil. Mag.* J. 7, 399; auch *J. pr. Chem.* 7, 135).

#### Platin und Blei.

**Platin-Blei.** — Schmelzendes Blei, in einen Platintiegel gegossen, löst etwas Platin auf. BERZELIUS. In Platinfolie gewickeltes Blei zeigt beim Erhitzen Feuer. MURRAY. — 1 Th. Platinschwamm vereinigt sich in der Rothglühhitze mit 2,7 Blei ohne Feuerentwicklung zu einer leichtflüssigen Verbindung von der Farbe des Wismuths, unter dem Hammer bald zerberstend, von fasrigem Bruche. Die Verbindung von 1 Th. Platin und 8 Blei ist etwas spröder. GEHLEN. Das Gemisch zu gleichen Theilen ist purpurfarben, streifig, hart, spröde, von körnigem Bruche, sich an der Luft verändernd. — Durch Glühen dieser Gemische an der Luft lässt sich nur ein Theil des Bleis vom Platin trennen, bis nämlich das Gemisch aufhört, schmelzbar zu sein.

#### Platin und Eisen.

**A. Platin-Eisen.** — Gleiche Gewichte Eisen und Platin liefern vor dem Knallgasgebläse unter lebhaftem Funken-sprühen ein glänzendes, sehr dehnbares und hartes, kaum von der Feile angreifbares Gemisch. Gleiche Maasse beider Metalle geben ein sprödes Korn. CLARKE. Die Verbindung erfolgt nicht im gewöhnlichen Feuer. LEWIS, GEHLEN. — Eine Legirung von 99 Th. Eisen und 1 Platin wird von gewöhnlicher Salpetersäure nicht angegriffen. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 43, 17).

Löst man gleichviel Eisen und Platin in Salpetersalz-säure, verjagt durch Verdampfen die überschüssige Säure, fällt mit Ammoniak, und reducirt den gewaschenen Niederschlag in einem Strom von Wasserstoffgas bei schwachem Rothglühen, so erhält man ein Gemisch aus Eisen und Platin, welches sich an der Luft rasch entzündet. Bringt man dieses bei abgehaltener Luft, so dass keine Entzündung eintritt, in Salzsäure, welche einen Theil des Eisens unter Wasserstoffgasentwicklung löst, und wäscht mit Wasser, so bleibt ein schwarzes schweres Pulver, 80,1 Proc. Platin auf 19,9 Eisen (durch kochende Salpetersäure auszuziehen), nebst einer Spur Feuchtigkeit, aber keinen Wasserstoff haltend. Dasselbe entflammt sich an der Luft noch lange vor dem Glühen, bisweilen unter Funksprühen; bisweilen pflanzt sich die an der heisseren Stelle eingeleitete Entzündung allmählig durch die Masse fort, wie bei Zunder, mit rothem Lichte; nach dem Verbrennen hat das Pulver um 1 Proc. zugenommen. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 58, 441).

**B. Kohlenstoff-Platin-Eisen.** — a. *Mit Stahl.* — a. 9 Th. Platin auf 8 Stahl: Vollkommene Legirung, die an

der Luft nicht matt wird, von 15,88 spec. Gewicht. —  $\beta$ . 1 Th. Platin auf 1 Stahl: Sehr politurfähig, nicht matt werdend, von sehr krystallischer Oberfläche und 9,862 spec. Gewicht. —  $\gamma$ . 1 Platin auf 8 Stahl: Fein damascirte Legirung. —  $\delta$ . 1 Platin auf 10 Stahl: Von 8,1 spec. Gewicht. —  $\epsilon$ . 1 Platin auf 67 Stahl: Zu schneidenden Instrumenten am Besten passend. —  $\zeta$ . 1 Platin auf 100 Stahl: Von gleicher Oberfläche und schönem Bruche; zwar nicht so hart, wie der silberhaltige Stahl, aber viel zäher; daher in manchen Fällen vorzugsweise anwendbar. FARADAY u. STODART (*Gibb*. 66, 196; 72, 225). —  $\eta$ . 1 Platin auf 200 Stahl: Damascirte, zu Rasirmessern sehr taugliche Legirung. BRÉANT. — Mit wenig Platin legirter Stahl löst sich bei weitem rascher in verdünnter Schwefelsäure, als reiner. Diese schnellere Löslichkeit wird schon durch  $\frac{1}{100}$  Platin hervorgebracht und ist am stärksten bei  $\frac{1}{100}$  bis  $\frac{1}{100}$  Platin. Bei  $\frac{1}{10}$  Platin nimmt sie bedeutend ab; mit  $\frac{1}{2}$  Platin legirter Stahl löst sich nicht schneller, als reiner, und die Verbindung von 3 Th. Stahl und 9 Platin wird gar nicht mehr angegriffen. Dasselbe Verhalten zeigen diese Legirungen gegen andere verdünnte Säuren. FARADAY u. STODART (*Ann. Chim. Phys.* 21, 67). vgl. (III, 198, unten).

Löst man die Verbindung von 100 Stahl mit 1 Platin (oder einem andern nicht in Salpetersäure löslichen Metalle) in verdünnter Schwefelsäure, und behandelt das Ungelöste, welches Platin, Eisen, Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, mit kochender Salpetersäure, so bleibt ein schwarzer Rückstand. Dieser verpufft bei 200° gelinde und mit schwachem Licht; zersetzt sich aber bei allmähligem Erhitzen ohne Verpuffung; er löst sich in Salpetersalzsäure, welche dann viel Platin und wenig Eisen enthält. FARADAY u. STODART.

b. *Mit Gusseisen* gibt Platin ein dunkles, dehnbares, sehr hartes Metallgemisch. LEWIS.

C. *Zweifach-Iodplatineisen*. — Die blutrothe Lösung des Zweifachiodplatins in wässrigem Einfachiodeisen lässt beim Verdunsten im Vacuum eine nicht krystallische, zerfließliche Masse. Die wässrige Lösung setzt an der Luft Eisenoxyd ab, und verwandelt sich in eine kermesinrothe Lösung von Zweifachiodplatin in Anderthalbchloreisen. LAS-  
SAIGNE.

D. *Zweifach-Chlorplatineisen*. — Bereitung und Krystallform des gewässerten Salzes, wie die des Magniumsalzes; das Abdampfen wird am besten unter der Evaporationsglocke vorgenommen. Die dunkelgelben Krystalle bedecken sich an der Luft mit rothbraunem Pulver, und ihre wässrige Lösung setzt dasselbe an der Luft ab. BONSDORFF.

	Trocken.		Krystallisirt.		BONSDORFF.
FeCl	63,4	27,19	FeCl	63,4	22,06
Pt	99	42,45	PtCl <sup>2</sup>	169,8	59,12
2 Cl	70,8	30,86	6 HO	54	18,80
FeCl, PtCl <sup>2</sup>	228,2	100,00	+ 6 Aq	227,2	100,00

#### Platin und Kobalt.

*Zweifach-Chlorplatinkobalt*. — Bereitung und Krystallform des gewässerten Salzes, wie die des Magniumsalzes; Farbe etwas dunkler gelb. BONSDORFF.

## Platin und Nickel.

**A. Platin-Nickel.** — Gleiche Theile beider Metalle vereinigen sich auf einer durch Sauerstoffgas in Flamme gesetzten Kohle rasch zu einem blassgelbweißen, sehr politurfähigen, völlig dehnbaren Gemisch, von der Schmelzbarkeit des Kupfers, dessen magnetische Kraft der des Nickels gleich ist. LAMPADIUS.

**B. Zweifach-Chlorplatinnickel.** — Bereitung und Krystallform des gewässerten Salzes wie die des Magniumsalzes; Farbe grüngelb. BONDORFF.

## Platin und Kupfer.

**A. Platin-Kupfer.** — Die Verbindung erfolgt erst in der Weißglühhitze. — Gleiche Gewichte Platin und Kupfer geben vor dem Knallgasgebläse ein blassgelbes, in Farbe und spec. Gewicht dem Golde ähnliches, dehnbares, leicht von der Feile anzugreifendes, an der Luft nicht anlaufendes Gemisch. CLARK. — Ein Gemisch von 26 Th. Kupfer und 1 Platin ist geschmeidig, rosenroth, von feinkörnigem Bruche.

**B. Zweifach-Chlorplatin Kupfer.** — Bereitung und Krystallform des gewässerten Salzes wie die des Magniumsalzes. Die blass olivengrünen Krystalle lassen sich am besten unter der Evaporationsglocke erhalten; aber bei zu langem Verweilen darin verwittern sie unter grüngrauer Färbung. Sie halten sich in erwärmter Winterluft, zerfließen aber in der Sommerluft. BONDORFF.

**C. Platin-Kupfer-Zink.** — 7 Th. Platin mit 16 Th. Kupfer in der Weißglühhitze unter einer Decke von Borax und Kohle zusammengeschmolzen, dann, nach der Entfernung des Tiegels aus dem Feuer, mit 1 Th. Zink durch Umrühren vereinigt, liefert ein goldfarbiges, höchst streckbares, nicht rostendes, nur durch kochende Salpetersäure angreifbares Gemisch. COOPER. Schon eine Spur Eisen macht es wenig geschmeidig. — Andere Vorschriften: 1 Th. Platin, 6 Kupfer, 1 Messing und 1 Zink; oder: 2 Th. Platin, 2 Silber, 12 Kupfer, 1 Messing, 1 Zink. BURLE (*J. Chim. med.* 9, 557).

## Platin und Quecksilber.

**Platin-Amalgam.** — Geschmiedetes Platin nimmt in der Kälte das Quecksilber selbst in 6 Jahren nicht an; beim Erhitzen erhält es einen Ueberzug von Quecksilber, der sich leicht abwischen lässt. DANIELL. — 1. Man reibt Platinschwamm mit Quecksilber zusammen. BÖTTGER wendet einen erwärmten Mörser an; DANIELL fügt beim Reiben Wasser hinzu, am besten Eisessig haltendes, welches die Amalgamation beschleunigt. — 2. Man bringt in concentrirtes salzsaures Platinoxyd Natriumamalgam ( $\frac{1}{100}$  Natrium haltend). Hierbei entwickelt sich reichlich Wasserstoffgas, und bei zu großer Concentration scheidet sich Platin für sich als zartes schwarzes Pulver ab. BÖTTGER. — 3. Man reibt 2 Maasse, mit Wasser

zu einem Brei angemachten, Platinsalmiak mit ungefähr 1 Maafs Natriumamalgam zusammen. Der Platinsalmiak schwärzt sich unter zisohender Entwicklung von Ammoniak- [und Wasserstoff-] Gas; nach beendigter Gasentwicklung ist das Amalgam gebildet, welches mit Wasser durch Decanthiren gewaschen wird. BÜTTGER. — Das nach (1) erhaltene Amalgam ist fest, wenn das Platin vorschlägt, salbenartig weich bei vorschlagendem Quecksilber. Es verliert erst in starker Rothglühhitze das Quecksilber, wo das Platin fein zertheilt und blasig, DANIELL (*Schw.* 88, 110), wenn jedoch während des Glühens Druck angewandt wird, bearbeitbar zurückbleibt. MUSSIN-PUSCHKIN (*A. Gchl.* 3, 453). Zum Ueberziehen des Kupfers, Silbers und Goldes mit Platin anwendbar (*Gibb.* 24, 408).

Das nach (2 oder 3) erhaltene Amalgam, welches als ein dickflüssiger Brei erscheint, im Uhrglase über einer einfachen Weingeistlampe erhitzt, lässt unter Kochen eine graue, zusammenhängende Masse; diese nach dem Abkühlen gepulvert und wieder über Weingeist gegläht, lässt ein schwarzes mattes Pulver, welches auch nach längerem Erhitzen noch  $\frac{1}{2}$  Quecksilber hält. Dasselbe zeigt nach mehrstündigem Kochen mit concentrirter Salpetersäure (die selbst in 24 Stunden fast gar kein Quecksilber entzieht), Waschen mit Wasser und Trocknen die entzündenden Wirkungen des Platins auf Wasserstoffgas und Weingeist in hohem Maasse, seines Gehaltes an Quecksilber ungeachtet, welches bei stärkerem Glühen entweicht, graues zusammengesinterter Platin lassend, welches Wasserstoffgas nicht mehr entzündet. Das schwarze Pulver löst sich nicht in kalter, aber in warmer Salpetersäure. — Digerirt man das Platinamalgam, statt es zu erhitzen, sogleich mit oft erneuerter Salpetersäure, so bleibt ein schwarzes Pulver, mit wenigen glänzenden Theilen reinen Platins gemengt, welches in der Kälte mit Luft gemengtes Wasserstoffgas nicht entzündet, aber in der Wärme darin unter Knistern und Funkensprühen erglüht, und sich unter Entzündung des Gases in Platinschwamm verwandelt. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 3, 278).

Kalomel löst sich in erwärmtem wässrigen Zweifachchlorplatin, bei dessen Erkalten, nicht weiter untersuchte, Krystalle entstehen. BONDORFF (*Pogg.* 19, 358). — Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt mit wässrigem Zweifachchlorplatin einen braunen pulverigen Niederschlag, welcher bei gelindem Erhitzen ein Sublimat von Kalomel gibt und Platinoxydul lässt. BERZELIUS (*Lehrbuch*).

#### Platin und Silber.

**Platin-Silber.** — Das Silber wird durch Aufnahme von Platin weniger weifs, weniger streckbar und härter; bei ruhigem Schmelzen der Legirung setzt sich ein platinreicheres Gemisch zu Boden. Erhitztes Vitriolöl nimmt das Silber auf mit Zurücklassung des Platins. D'ARCET. Salpetersäure löst mit dem Silber immer etwas Platin auf.

Beim Vermischen von möglichst neutralem salzsauren Platinoxyd mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht, unter Entfärbung der Flüssigkeit, ein gelber Niederschlag, der eine Verbindung von Chlorsilber mit basisch-salzsaurem Platinoxyd [oder Zweifach-Chlorplatin?] zu sein scheint, der beim Glühen Chlor entwickelt und Platin mit Chlorsilber lässt, und der an Salzsäure alles Platin abtrifft, während das Chlorsilber bleibt. VAUQUELIN. — Der Niederschlag ist käsig und gelb, nach dem Waschen schmutzigweifs; er tritt an Ammoniak blofs einen Theil des Chlorsilbers ab, während ein gelbes Gemisch von Platinsalmiak und Chlorsilber bleibt; aus diesem zieht kochendes Wasser kuerst reines

Platinsalmiak, später zugleich etwas Chlorsilber; nach dem Glühen tritt er an Ammoniak alles Chlorsilber ab. HERBERGER (*Repert.* 55, 210).

#### Platin und Gold.

**Platin-Gold.** — a. 7 Th. Platin auf 3 Gold: Im stärksten Essenfeuer unschmelzbar. Die Gemische mit mehr Gold sind darin schmelzbar. PRINSEP. — b. 2 Th. Platin auf 1 Gold: Spröde. CLARKE. — c. 1 Th. Platin auf 1 Gold: Sehr dehnbar, fast von der Farbe des Goldes. CLARKE. — d. 1 Th. Platin auf 9,6 Gold. Von der Farbe des Goldes und vom spec. Gew. des Platins. CLARKE (*Güb.* 62, 269). — e. 1 Th. Platin auf 11 Gold: Grauweiß, wie schmutzig gewordenenes Silber. HATCHETT.

Fernere Verbindung des Platins.

#### Mit Palladium.

### VIERZIGSTES CAPITEL.

## PALLADIUM.

Außer den (III, 698) erwähnten Abhandlungen:

WOLLASTON. *Phil. Transact.* 1804, 419; auch *A. Gehl.* 5, 175. — *Phil. Transact.* 1805, 316; auch *N. Gehl.* 1, 331.

CHENEVIX. *Phil. Transact.* 1803, 4; auch *A. Gehl.* 1, 174.

VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 69, 167; auch *Schw.* 12, 265; auch *A. Tr.* 24, 1, 278.

BERZELIUS. *Schw.* 7, 66. — *Pogg.* 13, 454.

FISCHER. *Schw.* 51, 192.

**Geschichte.** Von WOLLASTON 1803 entdeckt und untersucht. Die Behauptung von CHENEVIX, es sei eine Verbindung von Platin und Quecksilber, wurde von VAL. ROSE u. GEHLEN (*A. Gehl.* 1, 529), von THOMSDORFF (*A. Gehl.* 2, 239) und WOLLASTON als unrichtig erwiesen. BERZELIUS lehrte das Palladiumoxyd und viele andre Verbindungen des Palladiums kennen.

**Vorkommen.** 1. In einzelnen Körnern von reinem Palladium mit den Körnern des Platinerzes aus Brasilien gemengt. WOLLASTON (*Phil. Transact.* 1809, 1, 69; auch *Güb.* 36, 303). Auch zu Tilkerode findet sich gediegen Palladium, mit Gold und Selenblei gemengt (früher für Selenpalladium gehalten), BENNECKE, BRENECKER u. ZINKEN (*Pogg.* 16, 491), G. ROSE (*Pogg.* 55, 329). — 2. Im Platinerze von Südamerika (in dem von Peru zu  $\frac{1}{100}$ , WOLLASTON), Domingo (*Schw.* 1, 364) und vom Ural (III, 700). — 3. In Verbindung mit Gold in einem Goldsande von Zaccatanga und Condonga in Brasilien, der mit Eisenglanz gemengt ist. CLAUD (*Güb.* 36, 310; auch *Schw.* 1, 370); JOHNSON u. LAMPADIUS (*J. pr. Chem.* 11, 309). Das Palladium beträgt darin 5 bis 6 Proc. COCK. — 4. In

Verbindung mit viel Gold und wenig Silber in dem, *Oro pudre* genannten, Erze aus der Capitania Porpez in Südamerika; 10 Proc. betragend. BRUNZELIUS (*Pogg* 85, 514).

**Darstellung.** — 1. Aus dem Platinerze: (III, 701, Nr. 3 u. 9; III, 702, Nr. 14; III, 705, Nr. 16; III, 708, Nr. 14—16; III, 710, Nr. 8.

2. Aus dem Palladium haltenden Golde aus Brasilien. Man schmelzt den Goldstaub mit gleich viel Silber und einer gewissen Menge von Salpeter, durch welchen erdige Stoffe und die meisten unedlen Metalle, als Schlacke, entfernt werden, gießt die Legirung in Stangen aus, schmelzt diese im Graphittiegel noch mit gleich viel Silber unter Umrühren zusammen, so dass das Gold im Gemisch ungefähr  $\frac{1}{4}$  beträgt, körnt die Legirung sehr fein, indem man sie durch ein eisernes Sieb in Wasser gießt, erwärmt die Granalien mit gleich viel Salpetersäure und gleich viel Wasser in einer Porcellanschale, so lange Einwirkung erfolgt, gießt ab und kocht das rückständige Gold mit reiner Salpetersäure, welche  $\frac{1}{2}$  der angewandten Granalien beträgt, noch 2 Stunden lang aus, worauf es mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und eingeschmolzen wird. Aus den erhaltenen salpetersauren Flüssigkeiten fällt man das Silber durch Kochsalz. Man schlägt aus der übrigen Flüssigkeit in hölzernen Gefäßen durch Zink das Palladium und Kupfer nieder, löst das schwarze Pulver in Salpetersäure, übersättigt die Lösung mit Ammoniak, wobei etwas Platin, Eisen und Blei ungelöst zu bleiben pflegen, und übersättigt das Palladium und Kupfer haltende, Filtrat sehr schwach mit Salzsäure, wodurch das meiste Palladium als gelbes Einfachchlorpallad-Ammoniak gefällt wird, welches man mit kaltem Wasser wäscht und durch Glühen in reines Palladium verwandelt. Aus der salzsäure Lösung lässt sich durch Eisen der Rest des Palladiums mit sämmtlichem Kupfer fällen. JOHNSON (*J. pr. Chem.* 11, 309). COCK (*Phil. Mag.* J. 23, 16; auch *Ann. Pharm.* 49, 236; auch *J. pr. Chem.* 80, 80).

Das Palladium bleibt beim Glühen des Cyanpalladiums oder Chlorpallad-Ammoniake als eine graue schwammige Masse. Um es schmelzbar zu machen, hat man es entweder im Sauerstoffgasgebläse zu schmelzen, oder nach folgender Weise zu schmelzen: Man schmelzt es mit Schwefel zusammen, schmelzt das Schwefelpalladium zur Reinigung im offenen Tiegel mit Borax und etwas Salpeter, nimmt es aus dem Tiegel, setzt es auf einem Backstein einer schwachen Rothglühhitze aus, wobei es Teigconsistenz erhält, und zu einem 4seitigen oder ovalen, flachen Kuchen gedrückt werden kann, setzt das Rosten, bei welchem der Schwefel langsam als schweflige Säure entweicht, in schwacher Glühhitze so lange fort, bis der Kuchen auf der Oberfläche schwammig wird, und schlägt ihn nach völligem Abkühlen mit einem leichten Hammer, um ihn zu verdichten und die schwammigen Auswüchse fortzuschaffen. Hierauf röstet man wieder anhaltend, und hämmert wieder gelinde kalt, und wiederholt dieses, wozu grüße Ausdauer und Sorgfalt nöthig ist, weil der Kuchen im Anfange starke Schläge nicht erträgt. Endlich ist er fest und platt genug gehämmert, um in einem Walzwerk zu Bloch von beliebiger Dicke gestreckt zu werden; doch bleibt dieses immer noch etwas spröde, besonders in der Hitze, wohl von einem kleinen Rückhalt an Schwefel. WOLLASTON (*Schw.* 37, 81; auch *Pogg.* 10, 166). — Auch nach der von WOLLASTON beim Platin un-

gewandten Methode (III, 714) lässt sich das Palladium schmiedbar machen, doch wird es nicht so ductil, wie Platin. BIEWEND.

**Eigenschaften.** Krystallisirt in Gseitigen Tafeln, parallel mit den Endflächen leicht spaltbar. G. ROSE. Die Krystalle sind fast mikroskopisch, weiß und stark glänzend, auf den Blättchen von gediegenem Gold aufgewachsen. G. ROSE. Das gediegene Palladium aus Brasilien zeigt faseriges Gefüge, und lässt sich dadurch von den beigebeugten Platinkörnern unterscheiden und auslesen. WOLLASTON. — Spec. Gewicht des geschmolzenen 11,04 bei 18°, CLOUD, 11,3 COCK, 11,3 bis 11,8 WOLLASTON, des gehämmerten 11,8 COCK, 11,852 LAMPADIUS, etwas über 12,0 VAUQUELIN, 12,148 LOWRY. — Ductil, jedoch etwas weniger als Platin; lässt sich in dünnes Blech auswalzen. Das aus Schwefelpalladium dargestellte (III, 772) ist in der Kälte ductil, in der Hitze etwas spröde, WOLLASTON; das durch Schweißen wie beim Platin vereinigte bekommt, kalt gehämmert, leicht Kantensrisse, BIEWEND (*J. pr. Chem.* 23, 248). — Von der Härte des Platins. — Auch in Glanz und Farbe demselben gleich, nur etwas dunkler. Zart vertheiltes Palladium, in Wasser schwebend, lässt das Licht mit blutrother Farbe durchfallen. BIEWEND. — Schmilzt nicht in einem sehr starken Eisenfeuer, doch kleben seine Theile so zusammen, dass man es nachher hämmern und strecken kann, VAUQUELIN, COCK; zeigt im Eisenprobierofen anfangende Schmelzung, BIEWEND; schmilzt ungefähr so leicht, wie Stabeisen, BRÉANT. Schmilzt und kocht auf der durch Sauerstoffgas angefachten Kohle. VAUQUELIN.

#### Verbindungen des Palladiums.

#### Palladium und Sauerstoff.

#### A. Palladiumoxydul. PdO.

**Somit Palladiumoxyd. — Bildung.** 1. Das blanke Palladium wird an der Luft in dunkler Glühhitze violett, und läuft, wenn dieselbe länger anhält, blau an, erhält aber in höhern Hitzgraden wieder seinen Metallglanz und behält diesen dann beim raschen Abkühlen, z. B. durch Eintauchen in Wasser.

BRÉANT. Palladium, durch Reduction des Einfachchlorpalladkaliums mit Wasserstoffgas in sein vertheiltem Zustande erhalten, läuft beim Erhitzen in der Luft schön blau an, aber mit einer durch die Wage nicht wahrnehmbaren Gewichtszunahme; Wasserstoffgas hebt die blaue Färbung wieder auf. BERZELIUS. — Bei längerem schwachen Glühen bedeckt sich das Palladium mit einer bröcklichen Rinde von braunem Oxydul, welches aber bei stärkerem Glühen wieder reducirt wird. COCK. Auf einer durch Sauerstoffgas in Flamme gesetzten Kohle oder vor dem Knallgasgebläse bis zum Sieden erhitzt, verbrennt es mit lebhaftem rothen Funksprühen. VAUQUELIN; CLARKE (*Ann. Phil.* 17, 424). — 2. Das Metall wird oxydirt und aufgelöst durch Salpetersäure und Salpetersalzsäure in der Kälte, und schwach durch kochendes Vitriolöl. Das Palladium löst sich viel langsamer in reiner Salpetersäure, als in salpetriger WOLLASTON. — Reines Palladium löst sich schwierig in Salpetersäure; mit Kupfer oder Silber legirtes leicht; das schwarze Pulver, durch Fällung einer Lösung



von Palladium und Kupfer mittelst Zinks erhalten, löst sich sehr leicht in Salpetersäure, und sogar in erhitzter Salz- oder Schwefel-Säure. COCK. — 3. Es oxydirt sich beim Glühen mit Kalihydrat und Salpeter schwieriger, als die übrigen Platinmetalle, und bildet Oxydul. BERZELIUS.

**Darstellung.** 1. Man erhitzt salpetersaures Palladiumoxydul bis zum gelinden Glühen, bis die Salpetersäure verjagt ist. — 2. Man erhitzt ein Palladiumoxydulsalz mit kohlensaurem Kali bis zum anfangenden Glühen, und zieht mit Wasser aus.

**Eigenschaften.** Schwarze, metallglänzende, dem Braunstein ähnliche Stücke, ein schwarzes Pulver gebend. BERZELIUS.

Berechnung nach BERZELIUS.

Pd	53,3	86,95
O	8	13,05
PdO	61,3	100,00

(PdO = 665,899 + 100 = 765,899. BERZELIUS.)

**Zersetzung.** Wird durch Glühen, unter Entwicklung von Sauerstoffgas, zu Metall.

**Verbindungen.** a. Mit Wasser. — *Palladiumoxydulhydrat.*

— Man fällt ein wässriges Palladiumoxydulsalz durch überschüssiges kohlensaures Kali oder Natron. Actzendes Alkali fällt ein basisches Salz, welches sich im Ueberschuss des Alkalis zu einer farblosen Flüssigkeit löst. — Dunkelbrauner Niederschlag, welcher bei gelindem Glühen sein Wasser verliert, und erst bei starkem zu Metall reducirt wird. BERZELIUS.

b. Mit Säuren zu *Palladiumoxydulsalzen*. Das trockne Oxydul löst sich schwierig in Säuren auf, so dass längeres Kochen nöthig ist; das Hydrat leicht. Die Salze sind meistens braun und roth. Sie schmecken schrumpfend, nicht metallisch. FISCHER. — Beim Glühen für sich, oder bei gelindem Erwärmen in Wasserstoffgas, liefern sie metallisches Palladium. — Dasselbe wird aus ihren Lösungen durch folgende Stoffe gefällt: Durch Phosphor. FISCHER (*Pogg.* 12, 504). — Durch schweflige Säure, in der Wärme. BERZELIUS.

— Durch salpetrigsaures Kali. Auch in Stickgas, aus Luft durch Phosphor erhalten und gewaschen, bedeckt sich Palladiumlösung in 14 Tagen mit einer Metallhaut. FISCHER (*Pogg.* 17, 187 u. 480). — Durch alle Metalle, welche das Silber reduciren. Es ist hierbei gleichgültig, ob das Palladoxydul in Salzsäure oder in Salpetersäure gelöst ist; und auch die Natur der Metalle macht keinen grossen Unterschied, mit folgenden Ausnahmen: Wenn durch Zinn ein Theil des Palladiums reducirt ist, so färbt sich die Flüssigkeit durch sich beimischendes Zinnoxidulsalz braun und gibt einen braunen Niederschlag; auch Quecksilber gibt einen braunen Niederschlag, weil das salpetersaure Quecksilberoxydul die Palladoxydulsalze braun färbt. Silber reducirt nicht das Palladium. FISCHER (*Pogg.* 10, 607). — Durch Eisenvitriol. WOLLASTON. Die Fällung erfolgt erst nach einiger Zeit, und bei überschüssiger Säure noch langsamer; das Palladium setzt sich nicht als Pulver ab, sondern überzieht die Wandungen mit einem Metallspiegel; Gränze der Reaction bei 1 Th. Palladium: in 1000 Th. Lösung. FISCHER (*Schw.* 51, 197). — Durch Kochen

mit Weingeist. **BERZELIUS**. — Durch ameisensaures Kali in der Wärme. Das Metall fällt in glänzenden Blättchen nieder. **WEISS** u. **DÖBEREINER**.

Phosphorwasserstoffgas fällt Phosphorpalladium. Hierdurch lässt sich das Palladium vom Platin, Rhodium und Iridium scheiden, die nicht dadurch gefällt werden. **BÖTTGER** (*Beiträge* 2, 117). — Hydrothion und Hydrothionammoniak fallen dunkelbraunes Schwefelpalladium, nicht im überschüssigen Hydrothionammoniak, aber in Salzsäure löslich. Bei 1 Th. Palladium in 10000 Th. Flüssigkeit gibt Hydrothion noch eine braungelbe Färbung. **FISCHER**. — Hydriod und Iodkalium fallen schwarzes Iodpalladium. Bei grosser Verdünnung gibt Hydriod zuerst eine dunkelbraunrothe Färbung, und nach einigen Stunden einen schwarzen Niederschlag, wobei die Flüssigkeit blässer wird. **PLEISCHL** (*Schw.* 43, 386). — 1 Th. Iodkalium in 5000 Th. Wasser gelöst, gibt mit salzsaurem Palladiumoxydul zugleich einen schwarzen Niederschlag; bei 50000 Th. Wasser nach einiger Zeit schwarze Flocken; bei 500000 Th. Wasser nichts. **BAUMANN** (*N. Br. Arch.* 29, 214). — 1 Th. Iodkalium in 400000 Th. Wasser gibt noch eine braune Färbung und nach 20 Stunden braune Flocken. **LESSAIGNE**. Da die Palladiumsalze nicht durch Bromkalium gefällt werden, so lässt sich dieses aus der vom Iodpalladium abfiltrirten, und durch Hydrothion vom Palladium befreiten Flüssigkeit erhalten. **O. HENAY** (*J. Pharm.* 28, 216). vgl. **L. A. BUCHNER** (*Repert.* 78, 8).

Salzsaures Zinnoxidul gibt mit Palladiumoxydulsalzen einen braunschwarzen Niederschlag. **WOLLASTON**. Eben so wirkt Zinn, nachdem es anfangs metallisches Palladium gefällt hat. Oft geht rothbraune Färbung des Gemisches voraus; der schwarzbraune Niederschlag löst sich in kalter Salzsäure mit blaugrüner Farbe (daher färbt sich saure salzsaure Palladiumlösung mit salzsaurem Zinnoxidul anfangs grün und lässt dann das braune Pulver fallen); warme Salzsäure löst vom Niederschlage bloß das Zinn auf und lässt das Palladium als schwarzes Pulver. Biswellen fällt das Zinnsalz ein schwarzes Pulver und ein Metallhäutchen. Gränze der Reaction: bei 1 Th. Palladium auf 100000 Th. Flüssigkeit. **FISCHER** (*Schw.* 51, 197; 53, 113). — Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt anfangs einen braunen Niederschlag, der sich nebst der Flüssigkeit nach einiger Zeit dunkler färbt unter Bildung von Metallhäutchen an den Wandungen und auf der Oberfläche. Bei 1 Th. Palladium auf 100000 Th. Flüssigkeit zeigt sich noch, als Gränze der Reaction, eine gelbe Färbung. **FISCHER**.

Ueberschüssiges Ammoniak gibt mit den Palladoxydulsalzen ein erst gelbes, dann farbloses klares Gemisch. **BERZELIUS**. Nur bei Gegenwart von Kupfer erscheint es blau. **FISCHER**, **BERZELIUS**. Kleine Mengen von Ammoniak geben mit der salpetersauren Lösung keinen Niederschlag, mit der salzsauren einen reichlichen fetschrothen, von Einfachchlorpalladium-Ammoniak, in mehr Ammoniak löslich. Auch die nicht in Wasser löslichen Salze lösen sich in Ammoniak. **FISCHER**. Kohlensaures Ammoniak verhält sich, wie reines. **H. ROSE** (*Analyt. Chem.*). Wenn die salzsaure Lösung keine freie Säure hält, so ist ein grosser Ueberschuss von Ammoniak zur Lösung des Niederschlages nöthig. **FISCHER**. — Kali oder Natron fällt gelbbraunes, gallertartiges basisches Salz, in einem Ueberschuss des Alkalis nach **FISCHER** mit brauner, nach **BERZELIUS** ohne Farbe wieder löslich. — Kohlensaures Kali und Natron, so wie Baryt-, Strontian- und Kalk-Wasser verhalten sich ähnlich. **FISCHER**. Die Lösung in

überschüssigem kohlensauren Kali färbt sich beim Kochen dunkel und gibt dann einen braunen Niederschlag; überschüssiges kohlensaures Natron löst nur sehr wenig. H. ROSE. — Phosphorsaures und arsensaures Natron fällt die Palladiumsalze hellgelb. BERZELIUS.

Kleesaure Alkalien fallen schnell das Palladium als gelbes, faseriges, kleesaures Oxydul; Kleesäure wirkt bei ganz neutralen Lösungen ähnlich, aber zugleich reducirend, so dass nach einiger Zeit eine Metallhaut entsteht. FISCHER. Weinsaure und citronsäure Alkalien fallen das neutrale salpetersaure Oxydul hellgelb. BERZELIUS. — Cyankalium oder Cyanquecksilber fällt gelbweisses, gallertartiges Cyanpalladium, bei längerem Stehen weifs werdend, in Salzsäure löslich. WOLLASTON. — Einfach- und Anderthalb-Cyaneisenkalium gibt anfangs nichts, aber nach längerer Zeit eine steife Gallerte. H. ROSE. Ersteres Salz gibt einen gelbbraunen Niederschlag, FISCHER, letzteres einen rothbraunen, SMITH. — Gallensäure ist ohne Wirkung. FISCHER.

### B. Palladiumoxyd. $\text{PdO}^2$ .

Man übergießt trocknes Zweifach-Chlorpalladiumkalium nach und nach mit überschüssigem wässrigen ätzenden oder kohlensauren Kali oder Natron, erhitzt bis zum Sieden, und wäscht das gefällte Oxyd gut aus.

Schwarz. — Entwickelt beim Glühen ruhig seinen Sauerstoff. BERZELIUS.

Berechnung nach BERZELIUS.

Pd	53,3	76,92
2O	16	23,08
$\text{PdO}^2$	69,3	100,00

( $\text{PdO}^2 = 665,899 + 200 = 865,899$ . BERZELIUS.)

Wird beim Erhitzen unter Verlust von Sauerstoff zu Oxydul reducirt. BERZELIUS.

*Verbindungen.* a. Mit Wasser. — *Palladoxyd-Hydrat.* — Doppelt-Chlorpalladiumkalium löst sich in kaltem wässrigen, ätzenden oder kohlensauren Kali oder Natron fast vollständig, mit dunkelgelbbrauner Farbe auf. Die Lösung, sich selbst überlassen, wird durch Ausscheidung des meisten Oxydhydrats gallertartig, doch bleibt ein Theil Oxyd mit gelber Färbung gelöst; das dunkelgelbbraune Hydrat wird durch Waschen mit kochendem Wasser, ohne dass dieses das anhängende Kali ganz zu entziehen vermöchte, schwarz, unter Verlust eines Theils seines Wassers. — Entwickelt beim Erhitzen Wasser nebst dem zweiten Atom Sauerstoff mit solcher Heftigkeit, dass es aus der Retorte geschleudert wird. BERZELIUS.

b. Mit Säuren zu *Palladoxydsalzen.* — Das Hydrat löst sich selbst in noch feuchtem Zustande nur langsam in Säuren, mit gelber Farbe; es löst sich unzersetzt in concentrirter Salzsäure, wobei, wegen noch beigemischten Kalis, Zweifach-Chlorpalladium ungelöst bleibt; dagegen ent-

wickelt es mit verdünnter Salzsäure Chlor. Hydrothion reducirt wässriges Zweifachchlorpalladium unter Fällung von Schwefel zu Einfachchlorpalladium.

Salpetersaures Palladoxydul liefert im Kreise der Volta'schen Säule am + Pol ein Hyperoxyd, dem Silberhyperoxyd ähnlich. FISCHER (*Kunst. Arch.* 16, 218).

#### Palladium und Kohlenstoff.

**Kohlenstoff-Palladium.** — a. Palladium, in einem mit Kienrufs gefüttertem Tiegel geschmolzen, wird so spröde, dass es in der Glühhitze unter dem Hammer, unter Entwicklung eines weissen Rauches, zerstäubt. BRÉANT.

b. Palladiumblech, über eine Weingeistflamme gehalten, welche an kein anderes Metall Ruß absetzt, überzieht sich im innern Theile derselben, wo es bloß rothglühend wird, mit Ruß, welcher, von dem Blech abgenommen und verbrannt, Palladium als graues Pulver läßt. Legt man auf den Docht einer eben ausgelöschten Weingeistlampe glühendes schwammiges Palladium, so glüht es (unter Erzeugung von Aethersäure) so lange fort, als noch Weingeist vorhanden ist, und schwillt dabei, unter Bildung blumenkohlartiger Verzweigungen, um das Vielfache seines Volums an. Diese Masse verbrennt dann, vom Docht abgenommen, an der Luft, und läßt ein Skelett von Palladium, von derselben Form, wie der angewandte Palladiumschwamm, aber von 10fachem Volum. Eine ähnliche Palladium haltende Kohle liefert ein in den Docht der ausgelöschten Weingeistlampe gestecktes, glühend gemachtes, Palladiumblech, welches darauf zu glühen fortfährt, so wie später die darauf erzeugte kohlige Masse, nach deren Verbrennung ein Skelett bleibt, und darunter das graue, angefressene Blech. WÖHLER (*Pogg.* 3, 71). vgl. H. B. MILLER (*Ann. Phil.* 28, 20), welcher diese Erscheinung von einer Oxydation des Palladiums ableitete.

#### Palladium und Phosphor.

A. Das Palladium läßt sich mit Phosphor vereinigen.

B. Neutrales salpetersaures Palladoxydul gibt mit phosphorsäuren Alkalien einen hellgelben Niederschlag. BRUNZELIUS. — Wässrige Phosphorsäure, anhaltend mit Palladium gekocht, scheidet beim Erkalten eine glänzende Metallhaut ab, hatte also Palladium gelöst, welches beim Erkalten durch die erzeugte phosphorige Säure wieder reducirt wird. FISCHER.

#### Palladium und Schwefel.

A. **Schwefel-Palladium.** — 1. Das Metall vereinigt sich in der Hitze mit dem Schwefel unter Erglühen. BRUNZELIUS. — 2. Man erhitzt Einfachchlorpallad-Ammoniak mit Schwefel. VAUQUELIN. — 3. Man fällt ein Palladoxydulsalz durch Hydrothion, wäscht den Niederschlag schnell auf dem

Filter mit kochendem Wasser, und trocknet ihn im Vacuum über Vitriolöl. FELLEBERG (*Pogg.* 50, 65). — Nach (1 u. 2) bläulichweiß, metallglänzend, sehr hart, von glänzendem, blättrigen Bruche, bei der Schmelzhitze des Silbers schmelzbar. VAUQUELIN. — Nach (3) schwarzbraun.

	FELLEBERG.	BERZELIUS.	VAUQUELIN.
Pd	53,3	76,91	75,65
S	16	23,09	24,35
PdS	69,3	100,00	100,00
			100
			100,9

Wird beim Rothglühen an der Luft sehr langsam zu basisch - schwefelsaurem Palladiumoxydul, BERZELIUS; bei heftigerem zu reinem Palladium, BERZELIUS, VAUQUELIN. — Liefert, in einem Strom von Chlorgas erhitzt, überdestillirten Chlorschwefel und Einfachchlorpalladium, von welchem sich ein Theil mit rosenrother Farbe sublimirt, während der andre als granatrothes Krystallkugeln zurückbleibt. 100 Th. Schwefelpalladium liefern 127,6 Th. Chlorpalladium. FELLEBERG.

**B. Schwefelsaures Palladoxydul.** — a. *Basisches.* — Durch gelindes Glühen des Schwefelpalladiums an der Luft. — Braunroth, durch stärkere Hitze reducirbar, leicht in Salzsäure löslich. BERZELIUS.

b. *Einfach.* — 1. Man kocht salpetersaures Palladoxydul mit Schwefelsäure ein. Roth, in Wasser löslich. BERZELIUS. — 2. Kaltes Vitriolöl wirkt nicht auf das Palladium, erhitztes, löst es unter Entwicklung schwefliger Säure mit gelbrother Farbe, und die gesättigte Lösung setzt beim Erkalten das neutrale Salz als rothes Pulver ab, welches sich ziemlich leicht, mit gelber Farbe, in Wasser löst. FISCHER.

#### Palladium und Selen.

**Selen-Palladium.** — Die Verbindung erfolgt leicht und unter Wärmeentwicklung. — Grau, nicht schmelzbar, gibt vor dem Löthrohre Seldampf und einen selenhaltigen, grauweißen, spröden, krystallischen Metallknopf. BERZELIUS.

#### Palladium und Iod.

**A. Iod-Palladium.** — Ein Palladiumblech, auf dem man in Weingeist gelöstes Iod eintrocknet, schwärzt sich. Unterschied von Platin, was blank bleibt. BERZELIUS. Eben so läuft Palladiumblech im Dampf des Iods mit Farben an und bräunt sich dann; Erhitzung oder Ammoniak macht es wieder blank. Iod, in einer Glasröhre mit fein vertheiltem Palladium erhitzt, verbindet sich nur unvollständig damit; auch beim Kochen mit Iod und Wasser oder mit Hydriod und Salpetersäure bleibt ein Theil der Palladiumfelle unverändert. LASSAGNE. — Durch Fällung eines Palladoxydulsalzes mittelst Iodkaliums, Waschen mit kochendem Wasser und 24stündiges Trocknen der schwarzen gallertartigen Flocken im Vacuum erhält man das Iodpalladium als eine schwarze, geschmack- und geruchlose Masse. LASSAGNE (*J. Chim. med.* 11, 57).

			LASSAIGNE.
Pd	53,3	29,73	29,72
J	126	70,27	70,28
PdJ	179,3	100,00	100,00

Das Iodpalladium verliert sein Iod zwischen 300 und 360°. Durch kochendes Kali wird es zersetzt unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers von Palladoxydul. — Es löst sich nicht in Wasser, Weingeist, Aether und wässrigem Hydriod (Unterschied von Platin). LASSAIGNE.

**Gewässertes Iodpalladium.** Der durch Iodkalium in Palladsalzen erhaltene Niederschlag hält, wenn er nicht anhaltend im Vacuum, sondern nur an der Luft getrocknet wird, wobei er zu einer schwarzen, leicht zerreiblichen Masse von glattem muschligen Bruche zusammenschrumpft, 5,05 Proc. (1 At.) Wasser. LASSAIGNE.

**B. Iodsaures Palladoxydul.** — Iodsäure gibt mit salzsaurem Palladoxydul einen geringern, iodsaures Kali einen stärkern gelblichen Niederschlag. PLEISCHL.

#### Palladium und Brom.

**A. Brom-Palladium.** — Palladium, in einem Gemisch von Hydrobrom und Salpetersäure gelöst, liefert beim Abdampfen eine kastanienbraune, nicht in Wasser, aber in wässrigem Hydrobrom lösliche Masse. — Das Brompalladium bildet mit basischen Brommetallen dunkelbraune Salze. BONS-DORFF (Pogg. 19, 347).

**B. Bromsaures Palladoxydul.** — Das Palladoxydulhydrat löst sich nur sehr wenig in wässriger Bromsäure. RAMMELSBERG (Pogg. 55, 87).

#### Palladium und Chlor.

**A. Einfach-Chlorpalladium.** — 1. Man dampft die Lösung des Palladiums in Salpetersalzsäure zur Trockne ab und entwässert den Rückstand durch gelindes Erhitzen. BERZELIUS. — 2. Man erhitzt Schwefelpalladium in einem Strom von Chlorgas. FELLEBERG (III, 778). — Nach (1) schwarzbraun; schmilzt in Glasgefäßen in gelinder Hitze ohne Zersetzung. Beim Schmelzen in Platingefäßen färbt es sich durch Aufnahme von Einfachchlorplatin blaugrün. BERZELIUS. Nach (2) rosenrothes Sublimat, theils nicht sublimirte granatrothe Krystallmasse. FELLEBERG.

			FELLEBERG.
Pd	53,3	60,09	60,2
Cl	35,4	39,91	39,8
PdCl	88,7	100,00	100,0

Zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Chlorgas und Palladium. BERZELIUS. Wird, in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, leicht in Salzsäure und Palladium zersetzt. FELLEBERG. — Das Chlorpalladium gibt mit basischen Chlor-

metallene braune, leicht in Wasser und auch in Weingeist lösliche Chlorsalze.

**Wässriges Einfachchlorpalladium** oder **salzsaures Palladoxydul**. — 1. Das nach (2) bereitete Chlorpalladium löst sich langsam, aber völlig in Wasser, mit dunkelgelbrother Farbe. FELLENERG. — 2. Das Palladium löst sich bei Luftzutritt allmählig in Salzsäure. FISCHER. — 3. Löst man Palladium in Salpetersalzsäure und verjagt den Säureüberschuss durch Abdampfen, so bleibt eine braungelbe Krystallmasse, wenig in Wasser löslich. VAUQUELIN. — Die wässrige Lösung ist gelb, bei Ueberschuss von Salzsäure, welche die Löslichkeit sehr vermehrt, braunroth, VAUQUELIN; die neutrale Lösung ist gelbbraun. FISCHER. — Sie gibt mit ätzendem oder kohlensaurem Kali rothe Flocken, bleibt aber gefärbt, bis beim Erhitzen Alles niederschlägt. VAUQUELIN. — Sie wird durch Kalkwasser im Dunkeln nur theilweise gefällt; das Filtrat gibt in der Sonne noch einen Niederschlag, welcher dem Platinniederschlag ähnlich zusammengesetzt zu sein scheint. F. DÖBEREINER (Ann. Pharm. 14, 253). — Weingeist fällt aus der Lösung ein schwarzes, pulveriges, basisches Salz [Metall?], während das saure mit brauner Farbe gelöst bleibt. FISCHER.

**B. Palladoxydul-Einfachchlorpalladium** oder **basisch salzsaures Palladoxydul**. — Bei wiederholtem Abdampfen des wässrigen Einfachchlorpalladiums entweicht etwas Salzsäure, und es fällt basisches Salz als ein dunkelrosenrothes, in Wasser unlösliches Pulver nieder. BERZELIUS. — Dampft man die salpetersalzsaure Lösung des Palladiums bei gelinder Wärme zur Trockne ab, so löst Wasser nur wenig, und das gelbe Filtrat trübt sich bald unter Absatz sämmtlichen Palladiums in Gestalt eines braunen basischen Salzes. FISCHER.

**C. Zweifach-Chlorpalladium**. — Nur in Verbindung mit Wasser oder basischen Chlormetallen bekannt. — Löst man Einfachchlorpalladium in concentrirter Salpetersalzsäure, und erwärmt gelinde, so erhält man eine schwarzbraune Lösung, welche mit Chlorkalium einen rothen Niederschlag von Zweifachchlorpalladkalium gibt, während Einfachchlorpalladkalium gelöst bleibt. — Die Lösung des Palladiums in concentrirter Salpetersalzsäure hält größtentheils Oxydul, doch auch etwas Oxyd, so dass beim Zufügen von Chlorkalium Zweifachchlorpalladkalium niederschlägt. — Auch kann man das getrocknete Oxydhydrat in concentrirter Salzsäure lösen. Wegen des Gehalts des Oxydhydrats an Kali entsteht etwas Zweifachchlorpalladkalium, welches ungelöst bleibt. — Braune Flüssigkeit, allmählig, besonders beim Verdünnen oder Abdampfen, Chlor entwickelnd, und sich dadurch in salzsaures Oxydul verwandelnd. BERZELIUS.

#### Palladium und Stickstoff.

**A. Salpetersaures Palladoxydul**. — Das Palladium löst sich langsamer in reiner Salpetersäure auf, als in salpetriger. WOLLASTON. Die Salpetersäure wirkt in der Kälte langsam ein, und beladet sich mit salpetriger Säure, ohne Stickoxydgas zu entwickeln; in der Wärme wirkt sie rascher, und lässt Stickoxyd entweichen; es ist

viel Säure zur Lösung nöthig. FISCHER. Die dunkelbraune Auflösung trocknet zu einer braunrothen Masse ein. WOLLASTON. Bei gelindem Glühen bleibt Palladoxydul. BERZELIUS. — Das durch Abdampfen der Lösung zur Trockne erhaltene Salz gibt mit Wasser eine trübe oder sich bald trübende dunkelbraune Lösung, welche allmählig fast alles Palladium als braunes basisches Salz fallen lässt. Weingeist fällt auch aus dieser Lösung ein schwarzes Pulver. FISCHER.

**B. Einfachiodpallad-Ammoniak.** — a. *Mit 2 At. Ammoniak.* — 1. Die Lösung von b ( $\text{NH}_3$ , PdJ) in heißem concentrirten Ammoniak, in einer Atmosphäre von Ammoniakgas, oder unter fortwährendem Zusatz von Ammoniak verdunstend, liefert weiße Krystalle. — 2. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man die Verbindung b mit Ammoniakgas sättigt, oder auch Iodpalladium, von welchem 179,3 Th. (1 At.) 34,8 Th. (2 At.) Ammoniak unter weißer Färbung aufzunehmen. — Die Krystalle verlieren an der Luft schnell Ammoniak unter gelblicher Färbung; auch in verschlossenen Gefäßen färben sie sich in  $\frac{1}{2}$  Jahr gelbroth. FEHLING.

	Krystallsirt.		FEHLING.
2N	28	13,18	12,56
6H	6	2,81	2,73
Pd	53,2	34,89	24,77
J	126	59,87	5,64
$2\text{NH}_3$ , PdJ	213,3	100,00	44,70

b. *Mit 1 At. Ammoniak.* — Die farblose Lösung des Iodpalladiums in Ammoniak setzt an der Luft pomeranzengelbe Krystalle ab. Säuren, welche den Ueberschuss des Ammoniaks sättigen, fallen ein pomeranzengelbes Pulver von derselben Zusammensetzung. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 11, 62). — Das Einfachiodpalladium löst sich leicht und unter Wärmeentwicklung selbst in verdünntem Ammoniak, bis auf wenige Flocken. Die blassgelbe Lösung, mit Salzsäure oder einer andern Säure versetzt, färbt sich plötzlich dunkel und setzt rothgelbes Pulver ab, welches nach raschem Auswaschen zwischen oft erneuertem Filtrirpapier ausgepresst, dann im Vacuum über warmem Sand getrocknet wird. — Die Verbindung gleicht dem mit Iridsalzmiak verunreinigten Platinsalmiak. Sie hält sich im trocknen Zustande; aber im feuchten geht sie rasch in eine rothe Krystallmasse von gleicher Zusammensetzung über. Diese Verwandlung fängt oft schon beim Auswaschen an, oder beim Trocknen im Vacuum oder in der Wärme, wenn man nicht zuvor zwischen Papier auspresst und ist in einigen Tagen beendigt. Auch bei anhaltendem Kochen mit Wasser, wobei sich nur eine Spur Ammoniak entwickelt, geht die rothgelbe Verbindung in die rothe krystallische über, und das Wasser setzt beim Verdunsten eine röthliche Materie ab. Kochende Salpetersäure löst die rothgelbe Verbindung unter Entwicklung von Iod zu salpetersaurem Palladoxydul. FEHLING (*Ann. Pharm.* 39, 116).



	Rothgelb.		FEHLING.
N	14	7,13	7,19
3H	3	1,53	1,57
Pd	53,3	27,15	27,35
J	126	64,19	64,18
NH <sub>3</sub> , PdJ	196,3	100,00	100,29

**C. Einfachchlorpallad - Ammoniak.** — a. *Mit 2 At. Ammoniak.* — a. *Trocken.* — 100 Th. der gelben Verbindung C, b,  $\beta$  absorbiren 15,57 bis 16,73 Th. trocknes Ammoniakgas. FEHLING.

$\beta$ . *Gewässert.* — 1. 100 Th. der gelben Verbindung C, b,  $\beta$  absorbiren rasch unter weißer Färbung 24,13 bis 24,71 Th. (1 At.) feuchtes Ammoniakgas und sind in 24 Stunden gesättigt. Die rothe Verbindung C, b,  $\alpha$  absorbt das feuchte Ammoniakgas sehr langsam, nimmt selbst in einigen Wochen noch nicht ganz 1 At. Ammoniak auf, und erhält nur eine schmutzig weiße Farbe. — 2. Die Lösung der gelben oder rothen Verbindung in wässrigem Ammoniak, unter öfterem Zusatz von Ammoniak abgedampft, liefert weiße Krystalle, welche ebenfalls  $2\text{NH}_3$ , PdCl, HO sind. — Die weiße Verbindung verliert bei  $120^\circ$  1 At. Ammoniak und 1 At. Wasser. Sie löst sich leicht in Wasser; aus dieser Lösung fallen Säuren in einigen Minuten besonders schöne Krystalle der gelben Verbindung C, b,  $\beta$ . FEHLING.

a. Trocken.			$\beta$ . Gewässert.			FEHLING.
2NH <sub>3</sub>	34	27,71	2NH <sub>3</sub>	34	25,32	25,77
PdCl	88,7	72,29	PdCl	88,7	67,35	
			HO	9	6,33	
2NH <sub>3</sub> , PdCl	122,7	100,00	+ Aq	131,7	100,00	

b. *Mit 1 At. Ammoniak.* — a. *Roths.* — VON VAUQUELIN entdeckt. — 1. Wird bei der Analyse des Platinerzes nach VAUQUELIN erhalten (III, 702, Nr. 14). — 2. Die mässig concentrirte Lösung des Einfachchlorpalladiums gibt mit schwach überschüssigem Ammoniak denselben rothen Niederschlag. VAUQUELIN, FEHLING. — Rosenrothe, zarte Schuppen. VAUQUELIN. — Verwandelt sich in feuchtem Zustande bei  $100^\circ$  größtentheils in die unter  $\beta$  folgende gelbe Verbindung; behält im trocknen Zustande noch bei  $180^\circ$  seine Farbe, wird aber bei  $200^\circ$  ohne allen Gewichtsverlust gelb, nur blässer, als bei Gegenwart von Wasser. FEHLING. — Schmilzt in stärkerer Hitze, und lässt unter Entwicklung von Salmiak und Chlor [oder wohl Salzsäure und Stickgas] 40 bis 42 Proc. Metall. VAUQUELIN. — Löst sich nicht in kaltem Wasser, FISCHER, FEHLING. Löst sich in kochendem Wasser unter Zersetzung und Rücklassung eines geringen braunen Rückstandes. Dieser hält 64,18 Proc. Palladium und 14,85 Proc. Chlor; berechnet man die fehlenden 20,97 Proc. als Ammoniak, so wäre der Rückstand = PdCl, 3NH<sub>3</sub>, doch war die Analyse mit einer zu kleinen Menge angestellt, um als sicher zu gelten. Das wässrige Decoct lässt beim Erkalten die folgende gelbe Verbindung anschleifen, welche sich auch

durch Salz- oder Salpeter-Säure fällen lässt, und behält Salmiak gelöst. FEHLING. — Es löst sich in Salzsäure haltendem Wasser langsam in der Kälte, schnell in der Wärme zu Einfachchlorpalladammonium. VAUQUELIN. Es löst sich leicht, mit brauner Farbe, in stärkerer Salzsäure und Salpetersäure. FISCHER. Aus der salpetersauren Lösung fällt Ammoniak wieder die rothen Krystalle; die salpetersaure Lösung zur Trockne abgedampft, lässt einen braunrothen, leicht in Wasser löslichen Rückstand, wohl bloß ein Gemenge von salpetersaurem Palladoxydul und Ammoniaksalz. FEHLING. — Es löst sich nur bei längerem Kochen in Ammoniak; hieraus fällen Säuren die gelbe Verbindung. FISCHER, FEHLING (*Ann. Pharm.* 39, 110).

β. *Gelbes.* — Zuerst von FISCHER erhalten. — 1. Man übersättigt wässriges Einfachchlorpalladium mit so viel Ammoniak, dass sich der Niederschlag wieder löst, und dampft ab, oder besser, man fügt so viel Salzsäure hinzu, dass die Verbindung niederschlägt. Eben so kann man mit der Lösung der rothen Verbindung oder auch des Einfachchlorpalladammoniums verfahren. FISCHER. Auch BERZELIUS übersättigt salzaures Palladoxydul mit Ammoniak; die erst gelbe, sich dann entfärbende Lösung, wird zur Trockne abgedampft; beim Wiederaufnehmen des Rückstandes in Wasser bleibt die gelbe Verbindung. — Wenn man die rothe Verbindung nach (2) bereitet, so gibt die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit beim Zusatz von Salz- oder Salpeter-Säure noch einen Niederschlag der gelben Verbindung. FEHLING. — 2. Die rothe Verbindung geht beim Erwärmen in die gelbe über (III, 782). FEHLING.

Gelbes Pulver, aus feinen Nadeln bestehend, FISCHER; gelb, krystallisch, FEHLING; hefcitronengelbes Krystallmehl, LAMPADIUS; gelbgrün, BERZELIUS.

Entwickelt, in einer Retorte erhitzt, zuerst etwas Ammoniak, hierauf Salzsäure und Stickgas, zuletzt Salmiak, während 50 Proc. Palladium bleiben. BERZELIUS. Hierbei wird das Salz erst grün, dann zu grauem Palladium. LAMPADIUS. Löst sich nicht in Wasser; nur schwierig und nur in der Wärme in Salz- oder Salpeter-Säure; leicht in kaltem Ammoniak. FISCHER (*Schw.* 51, 201). Kocht man die Verbindung mit Wasser und kühlt sie dann einige Stunden auf 16° ab, so bleibt 1 Th. derselben in 382 Wasser gelöst. LAMPADIUS. Löst sich in Salpetersäure zu einer braunen Flüssigkeit, welche sich wie die salpetersaure Lösung der rothen Verbindung verhält; löst sich viel leichter in Ammoniak, als die rothe Verbindung, und wird daraus durch Säuren wieder gelb gefällt. FEHLING.

	FEHLING.		BERZELIUS.		LAMP-
	Rothe und gelbe Verbindung.	Rothe.	Gelbe.	Gelbe.	PADIUS.
N	14	13,24	12,26	13,12	
3H	8	2,84	2,83	3,22	
Pd	58,3	50,43	50,51	50,35	50,00
Cl	85,4	33,49	32,56	32,33	50,27
NH <sup>3</sup> , PdCl	105,7	100,00	98,15	99,52	

**D. Einfachchlorpallad-Salmiak oder Einfach-Chlorpalladammonium.** — Von WOLLASTON zuerst erhalten. — 1. Man versetzt salzsaures Palladiumoxydul mit Salmiak und dampft zum Krystallisiren ab. WOLLASTON. Die Lösung muss überschüssige Salzsäure halten, sonst schießt bloß ein Gemenge von Salmiak und Chlorpalladium an. FISCHER. — 2. Man löst das rothe Einfachchlorpallad-Ammoniak in Salzsäure und dampft ab. FISCHER. — Auch das Waschwasser des nach (III, 702, Nr. 14) dargestellten rothen Einfachchlorpallad-Ammoniaks liefert beim Abdampfen oft diese Krystalle. VAUQUELIN. — Gelbgrüne 4- und nach VAUQUELIN auch 6-seitige Säulen und Nadeln, von einem besondern Farbenwechsel. WOLLASTON. — Leicht in Wasser mit dunkelrother (gelbbrauner, FISCHER) Farbe löslich. Löst sich nicht in starkem Weingeist, WOLLASTON (A. Gehl. 5, 186), aber etwas in Wasser-haltigem, FISCHER.

**E. Zweifachchlorpallad-Salmiak oder Zweifach-Chlorpalladammonium.** — Man vermischt die Lösung des Palladiums in Salpetersalzsäure mit Salmiak, und verdunstet das Gemisch bei gelinder Wärme. Die zurückbleibende Verbindung ist der Kalium-Verbindung ähnlich, und gleich dieser schwierig in Wasser löslich. BERZELIUS.

**F. Salpetersaures Palladoxydul-Ammoniak.** — Kocht man das zur Trockne abgedampfte salpetersaure Palladoxydul mit überschüssigem Ammoniak, so scheidet sich die *basische* Verbindung a ab, während die *neutrale* b gelöst bleibt.

a. Dunkelbraunes metallglänzendes Pulver. — Löst sich leicht in Salzsäure, und liefert beim Verdunsten Krystalle von Einfachchlorpallad-Salmiak. Löst sich nur in heißer Salpetersäure. Löst sich nicht in Wasser und selbst kochendem Ammoniak. FISCHER.

b. Lässt sich auch erhalten, indem man zu der sauren salpetersauren Palladlösung in der Wärme so lange Ammoniak fügt, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat, und die grünbraune (farblose, BERZELIUS) Lösung zum Krystallisiren abdampft. Es mischen sich Krystalle von salpetersaurem Ammoniak bei, um so mehr, je saurer die salpetersaure Lösung war, doch sind sie vermöge ihrer Zerfließlichkeit und leichten Löslichkeit in Wasser leicht zu trennen. — Wasserhelle, glänzende, 4seitige Säulen und Blätter. FISCHER. Bleibt beim Abdampfen zur Trockne in perlglänzenden Schuppen. BERZELIUS. — Schmilzt beim Erhitzen und verpufft schwach mit Lichtentwicklung. — Wird durch Salzsäure zersetzt, welche bald das gelbe Einfachchlorpallad-Ammoniak (III, 782) abscheidet. — Löst sich leicht in Wasser. Gibt mit Salpetersäure eine klare gelbe Lösung. Löst sich leicht und ohne Farbe in Ammoniak. Löst sich nicht in Weingeist. FISCHER.

#### Palladium und Kalium.

**A. Schwefelsaures Palladoxydul-Kali.** — Das Pal-

ladium löst sich gleich dem Rhodium in schmelzendem zweifachschwefelsauren Kali. **BERZELIUS.**

**B. Einfach-Iodpalladkalium.** — Die weinrothe Lösung des Einfachiodpalladiums in wässrigem Iodkalium liefert beim Abdampfen schwarzgraue, zerfließliche Würfel. **LASSAIGNE** (*J. Chim. med.* 11, 61).

**C. Einfach-Brompalladkalium.** — Die gemischte Lösung der beiden Brommetalle liefert beim Verdunsten dunkelbraune, luftbeständige Nadeln, mit dunkelbrauner Farbe in Wasser löslich. **BONSDORFF** (*Pogg.* 19, 347).

**D. Einfach-Chlorpalladkalium.** — 1. Man löst Palladium in, mit Salpeter versetzter, Salzsäure. **WOLLASTON.** — 2. Man befreit die Lösung des Palladiums in Salpetersalzsäure durch Abdampfen von der überschüssigen Säure und mischt sie mit wässrigem Chlorkalium. Sind die Lösungen concentrirt, so fällt das Salz sogleich in goldgelben Nadeln nieder; sind sie verdünnter, so krystallisirt es beim Verdunsten. **BERZELIUS.** 4seitige Säulen, welche bei nach der Richtung der Axe durchfallendem Lichte roth, nach den übrigen Richtungen hellgrün erscheinen. **WOLLASTON.** Die Krystallform ist dieselbe, wie die des entsprechenden Platinsalzes (III, 758). Die Säulen sind grünbraun, und es lässt sich an ihnen kein Dichroismus wahrnehmen. Sie schmelzen in der Hitze unter einigem Chlorverlust und erstarren beim Erkalten zu Krystallen von derselben Form und Farbe, bei deren Lösen in Wasser aber etwas Palladium bleibt. Sie lassen sich nicht wohl völlig vom mechanisch anhängenden Wasser durch Erhitzen befreien, weil mit ihm etwas Salzsäure fortgeht, so dass Palladoxydul frei wird. **BERZELIUS.** Beim Glühen bleibt das mit Chlorkalium gemengte Palladium in schwammig vereinigten Schüppchen. **BIEWEND.** — Schweflige Säure oder Weingeist reducirt beim Kochen das Palladium. **BERZELIUS.** — Die farblose Lösung des Salzes in Ammoniak gibt beim Verdunsten farblose Nadeln, mit einem gelben Pulver gemengt, in welches sich beim Abdampfen in der Wärme die ganze Masse verwandelt. Dieses gelbe Pulver hält, außer Ammoniak und Chlor, 57,5 Proc. Palladium. **BERZELIUS.** — Das Salz löst sich leicht, mit dunkelrother Farbe, in Wasser, nicht in Weingeist. **WOLLASTON.** Es löst sich auch in Weingeist von 0,84 spec. Gew., aber sehr wenig in absolutem, durch welchen es aus seiner in der Wärme gesättigten Lösung in goldgelben glänzenden Blättchen gefällt wird. Aus der Lösung in wässrigem Weingeist wird beim Kochen das Metall gefällt. **BERZELIUS.**

	Krystallisirt.		<b>BERZELIUS.</b>
KCl	74,6	45,68	45,89
Pd	53,3	32,64	32,69
Cl	35,4	21,68	21,42
KCl, PdCl	163,3	100,00	100,00

Enthält nach THOMSON 26,4 Kall, 35,3 Palladiumoxydul, 35,61 Salzsäure und 2,79 Wasser.

**E. Zweifach-Chlorpalladkalium.** — Scheidet sich aus der Lösung des Einfachchlorpalladkaliums in Salpetersalzsäure beim Abdampfen, wobei die Stickoxyd entwickelt, in sehr kleinen regelmäßigen Oktaedern ab, die, wenn sie sehr klein sind, zinnoberroth, wenn sie größer sind, braunroth erscheinen. — Verwandelt sich beim Erhitzen unter Schmelzen und Entwicklung von Chlor in Einfachchlorpalladkalium; wird durch wässriges Ammoniak unter Entwicklung von Stickgas in Einfachchlorpalladkalium zersetzt. Wird durch Kochen mit Weingeist, welcher in der Kälte ohne Wirkung ist, unter Entwicklung ätherischer Dämpfe zersetzt. Entwickelt beim Kochen mit Wasser Chlor, und lässt Oxydhydrat fallen, während die Flüssigkeit freie Salzsäure hält; bei längerem Kochen wird es völlig zu Einfachchlorpalladkalium reducirt. — Aber in einer verschlossenen Flasche löst es sich in kochendem Wasser mit dunkler Farbe, und schießt beim Erkalten unverändert an, unter blässerer Färbung der Flüssigkeit, welche dann noch Einfachchlorpalladkalium mit freiem Chlor hält. In kaltem Wasser löst es sich schwierig, mit gelber Farbe; diese Lösung hält zum geringern Theil das unzersetzte Salz, zum größern Einfachchlorpalladkalium und freies Chlor. Löst sich in verdünnter Salzsäure ohne Zersetzung, und bleibt beim Verdampfen unverändert zurück. Löst sich nicht in Wasser, welches Salmiak, Chlorkalium oder Kochsalz hält, und auch nicht in Weingeist. **BERZELIUS.**

**F. Einfach-Fluorpalladkalium.** — Fällt beim Vermischen des salpetersauren Palladiumoxyduls mit Fluorkalium nieder. Hellgelb, schwer in Wasser löslich. **BERZELIUS.**

#### Palladium und Natrium.

**A. Einfach-Chlorpalladnatrium.** — Roth, zerfließlich, in Weingeist löslich. **WOLLASTON.**

**B. Einfach-Fluorpalladnatrium.** — Wie das Kaliumsalz.

#### Palladium und Baryum.

**A. Palladium-Baryum.** — Vor dem Knallgasgebläse vereinigt. Silberweiß; überzieht sich in 24 Stunden mit Oxyd. **CLARKE (Gib. 62, 373).**

**B. Einfach-Brompalladbaryum.** — Dunkelbraune luftbeständige Nadeln, in Wasser mit dunkelbrauner Farbe löslich. **BONSDORFF.**

**C. Einfach-Chlorpalladbaryum.** — Man dampft die salpetersalzsaure Lösung des Palladiums mit Chlorbaryum zur Verjagung der überschüssigen Säure zur Trockne ab, löst in Wasser und lässt an der Luft oder unter der Evaporationsglocke verdunsten. — Braune ausgewitterte Strahlen

und Dendriten, luftbeständig, leicht in Wasser und auch in Weingeist löslich. **BONSDORFF.**

Palladium und Calcium.

**A. Palladoxydul-Kalk?** — Salzsaures Palladoxydul, im Dunkeln mit Kalkwasser übersättigt und filtrirt, gibt im Sonnenlichte einen Niederschlag, welcher Kalk hält. **FR. WEISS u. FR. DÖBEREINER.**

**B. Einfach-Chlorpalladcalcium.** — Hellbraune zerfließliche, auch in Weingeist lösliche Säulen. **BONSDORFF.**

Palladium und Magnium.

**Einfach-Chlorpalladmagnium.** — Braune Nadeln, in feuchterer Luft zerfließend, auch in Weingeist löslich. **BONSDORFF.**

Palladium und Mangan.

**A. Einfach-Brompalladmangan.** — Dunkelbraune luftbeständige Nadeln, in Wasser mit derselben Farbe löslich. **BONSDORFF.**

**B. Einfach-Chlorpalladmangan.** — Braunschwarze luftbeständige Würfel oder ihnen nahe kommende Rhomboeder, in Wasser und Weingeist löslich. **BONSDORFF.**

Palladium und Arsen.

**A. Arsen-Palladium.** — Die Verbindung entsteht unter Feuerentwicklung. **FISCHER.** — Schmelzbar, spröde. **CHENEVIX.**

**B. Arsensaures Palladoxydul.** — Neutrales salpetersaures Palladoxydul gibt mit arsensauren Alkalien einen hellgelben Niederschlag. **BERZELIUS.**

Palladium und Antimon.

**Palladium-Antimon.** — Die beiden Metalle vereinigen sich unter Feuerentwicklung zu einem spröden Gemisch. **FISCHER.**

Palladium und Wismuth.

**Palladium-Wismuth.** — Zu gleichen Theilen verbunden: Grau, spröde, fast so hart, wie Stahl, von 12,587 spec. Gewicht. **CHENEVIX.**

Palladium und Zink.

**A. Palladium-Zink.** — Die beiden Metalle geben unter Feuerentwicklung ein sprödes Gemisch. **FISCHER.**

**B. Einfach-Brompalladzink.** — Dunkelbraun, mit derselben Farbe in Wasser löslich. **BONSDORFF.**

**C. Einfach-Chlorpalladzink.** — Sehr zerfließliche, kastanienbraune, strahligh vereinigte Nadeln. **BONSDORFF.**

#### Palladium und Kadmium.

**Einfach-Chlorpalladkadmium.** — Luftbeständige hellbraune feine Nadeln. **BONSDORFF.**

#### Palladium und Zinn.

**Palladium-Zinn.** — Die Verbindung erfolgt unter Feuerentwicklung. **FISCHER.** — Zu gleichen Theilen: Grauweiß, weicher als Stabeisen, sehr spröde, von feinkörnigem Bruche und 8,175 spec. Gewicht. **CHENEVIX.**

#### Palladium und Blei.

**Palladium-Blei.** — Bei der Verbindung der beiden Metalle zeigt sich Feuer. **FISCHER.** — Grau, sehr hart und spröde, von feinkörnigem Bruche und 12,0 spec. Gewicht. **CHENEVIX.**

#### Palladium und Eisen.

**A. Palladium-Eisen.** — Spröde.

**B. Kohlenstoff-Palladium-Eisen.** — 1 Th. Palladium gibt mit 100 Stahl einen Stahl, der für solche Instrumente passt, die auf der Schneide vollkommen glatt sein müssen. **FARADAY** u. **STODART.**

#### Palladium und Nickel.

**A. Palladium-Nickel.** — Vor dem Knallgasgebläse vereinigt. — Ungemein glänzend, sehr dehnbar. **CLARKE** (*Ann. 62, 359*).

**B. Einfach-Chlorpalladnickel.** — Grünbraune Rhomboeder, oder vielleicht sehr schwach geschobene Säulen; in trocknerer Luft beständig. **BONSDORFF.**

#### Palladium und Kupfer.

**Palladium-Kupfer.** — Die Verbindung erfolgt ohne Feuerentwicklung. **FISCHER.** — 4 Th. Kupfer geben mit 1 Palladium ein weißes ductiles Gemisch. **COCK.** — Gleiche Theile geben ein gelbgraues, sprödes Gemisch, härter als Stabeisen, von 10,393 spec. Gewicht. **CHENEVIX.** — Gleiche Maasse liefern vor dem Knallgasgebläse ein blasses, sehr politurfähiges, von der Feile leicht anzugreifendes, ziemlich leicht schmelzbares Metall. **CLARKE.**

## Palladium und Quecksilber.

**Palladium-Amalgam.** — Durch Zersetzung eines wässrigen Palladiumsalzes mit überschüssigem Quecksilber, welches man damit längere Zeit bewegt, erhält man ein weiches Amalgam. WOLLASTON. — Wartet das Palladiumsalz vor, so erscheint das Amalgam als ein graues Pulver, welches 3 At. Palladium auf 1 At. Quecksilber enthält, und sein Quecksilber nicht in der Rothglühhitze, sondern erst beim Weisglühen verliert. BERZELIUS.

## Palladium und Silber.

**Palladium-Silber.** — Bei der Verblindung zeigt sich kein Feuer. FISCHER. — Zu gleichen Theilen: Grau, härter als Silber, weicher als Eisen, von 11,39 spec. Gewicht. CHENEVIX.

## Palladium und Gold.

**A. Gold-Palladium.** — Sie verbinden sich ohne Feuerentwicklung. FISCHER. — a. 1 Th. Palladium auf 1 Gold: Grau, so hart wie Stabeisen, weniger ductil, als die Metalle für sich; von grobkörnigem Bruche und 11,079 spec. Gewicht. CHENEVIX. — b. 1 Th. Palladium auf 4 Gold: Weiss, hart, ductil. COCK. — c. 1 Th. Palladium auf 6 Gold: Fast weiss. WOLLASTON.

**B. Gold-Palladium-Silber.** — Das *Oro pudre* (saules Gold) aus der Capit. Porpez in Südamerika besteht aus vielkantigen Goldkörnern, von unreiner Goldfarbe, vor dem Löthrohr schmelzbar, ohne dabei den Borax zu färben; und nach dem Erkalten geschmeidig. BERZELIUS (*Pogg.* 35, 514).

## BERZELIUS.

Ag	4,17
Pd	9,85
Au	85,98
	<hr/> 100,00

## Palladium und Platin.

**Platin - Palladium.** — Gleiche Theile vereinigen sich etwas über dem Schmelzpunkte des Palladiums zu einem grauen Metalle von der Härte des Stabeisens, und 15,141 spec. Gewicht; weniger ductil als Goldpalladium. CHENEVIX.



## EIN UND VIERZIGSTES CAPITEL.

## R H O D I U M.

Außer den (III, 698) erwähnten Abhandlungen:

WOLLASTON. *Phil. Transact.* 1804, 419; auch *A. Gchl.* 5, 175.

VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 88, 107; auch *Schw.* 19, 265.

BERZELIUS. *Ann. Phil.* 3, 252; auch *Schw.* 22, 317. — *Pogg.* 13, 437.

**Geschichte.** Von WOLLASTON 1804 entdeckt; von BERZELIUS am Genausten erforscht.

**Vorkommen.** Im Platinerz von Südamerika, von Domingo und vom Ural (III, 700); in dem von Peru nach WOLLASTON nur  $\frac{1}{110}$  betragend.

**Darstellung.** Nach WOLLASTON: (III, 702, bis Nr. 10); nach VAUQUELIN: (III, 702, bis Nr. 16); nach BERZELIUS: (III, 703 und 706, Nr. 9 u. 17) und (III, 709, Nr. 17—20).

**Eigenschaften.** Spec. Gew. etwas über 11,00. WOLLASTON. — Nach VAUQUELIN graues Pulver, welches sich nicht auf der Kohle durch Sauerstoffgas schmelzen lässt, doch etwas zusammenhängend und silberweiss wird, und sich spröde zeigt. — Nach FARADAY u. STODART (*Ann. Chim. Phys.* 21, 63) im Eisenfeuer unvollkommen schmelzbar. — Nach CLOUD vor dem Knallgasgebläse zu einem stahlgrauen, harten und spröden Korn von 11,2 spec. Gewicht schmelzend. — Nach CLARKE (*Ann. Phil.* 17, 424) lässt sich aus Rhodiumoxyd und Chlorrhodium vor dem Knallgasgebläse unter etwas, von grünem Lichte begleiteter, Verbrennung und Verflüchtigung ein silberfarbenes, ganz dehnbares Korn erhalten. Früher erhielt Derselbe ein nur etwas dehnbares Korn.

## Verbindungen des Rhodiums.

## Rhodium und Sauerstoff.

## A. Rhodiumoxydul. RO.

Durch Rothglühen des pulverigen Metalls an der Luft. Hierbei nehmen 100 Th. Metall durch Bildung von Oxydul schnell bis auf 116,3 Th. zu; dann langsam, bei fortgesetztem Glühen, bis auf 118,07, indem ein schwarzes Pulver von  $3RO, R_2O^3$  entsteht. BERZELIUS.

Schwarzes Pulver, welches durch den Strich keinen Metallglanz annimmt.

R	52	86,67
O	8	13,33
RO	60	100,00

( $RO = 651,387 + 100 = 751,387$ . BERZELIUS.)

Wird durch starkes Glühen reducirt, oxydirt sich wieder bei schwächerem. Reducirt sich, mit Zucker erhitzt, unter schwacher Verpuffung, oxydirt sich aber sogleich wieder, wenn man es nicht schnell vom Feuer nimmt. BERZELIUS.

B. *Rhodiumoxydhydrat.*

a.  $3\text{RO}, \text{R}^2\text{O}^3$ . — Das durch längeres Glühen des pulverigen Rhodiums an der Luft erhaltene Pulver. *BERZELIUS.*

b.  $2\text{RO}, \text{R}^2\text{O}^3$ . — Durch Zersetzung des Fünfviertelchlorrhodiums mit kochendem Kali erhält man ein gallertartiges gelbbraungraues Hydrat, welches das von  $\text{RO}, \text{R}^2\text{O}^3$  sein muss, jedoch etwas Kali hält. Es verändert sich wenig in kalter Salzsäure, welche sich gelb färbt, zerfällt aber mit kochender in sich mit rother Farbe lösendes Anderthalbchlorrhodium und in grösstentheils zurückbleibendes Einfachchlorrhodium. In überschüssigem Kali löst sich das Hydrat mit gelber Farbe.

c.  $2\text{RO}, 3\text{R}^2\text{O}^3$ ? — Erhitzt man nicht ganz bis zum Glühen ein Gemenge von Anderthalbchlorrhodiumkalium und überschüssigem kohlensauren Natron, so entwickelt sich ein Gemenge von ungefähr 1 Maass Sauerstoffgas und 21 bis 26 M. kohlensaurem. *BERZELIUS.* Nimmt man an, das Verhältniss des kohlensauren Gases zum Sauerstoffgas betrage in Maassen = 24 : 1, so ist es nach Atomen (da das kohlensaure Gas 1atomig und das Sauerstoffgas 2atomig ist = 12 : 1; d. h. auf 12 At. Kohlensäure hat sich 1 At. Sauerstoff entwickelt. Hiernach ist vielleicht folgende Formel zulässig:  $4\text{R}^2\text{Cl}^3 + 12(\text{NaO}, \text{CO}_2) = 12\text{NaCl} + 2\text{RO}, 3\text{R}^2\text{O}^3 + 12\text{CO}_2 + \text{O}.$

C. *Rhodiumoxyd.  $\text{R}^2\text{O}^3$ .*

Das metallische Rhodium löst sich fast in keiner Säure; nur, wenn es mit Wismuth, Blei, Kupfer oder Platin legirt ist, in Salpetersalzsäure (nicht, wenn es mit Gold oder Silber verbunden ist). *WOLLASTON.* Auch löst es sich in schmelzendem zweifachschwefelsauren Kali, *BERZELIUS*, und schmelzendem Phosphorsäurehydrat, *FISCHER.*

*Darstellung.* 1. Man glüht im Silbertiegel pulveriges Rhodium mit Kalihydrat und etwas Salpeter, wobei es unter Entzündung und schwacher Verpuffung zu einer dunkelbraunen Masse von Rhodiumoxydkali anschwillt, wäscht diese nach dem Erkalten gut mit Wasser aus, welches das meiste Kali und Salpeter entzieht, digerirt das Ungelöste mit Salzsäure, wobei sich vermittelst der zurückgehaltenen Salpetersäure noch etwas Chlor entwickelt, und erhält so das Hydrat. Statt der Digestion mit Salzsäure dient auch anhaltendes Waschen mit kochendem Wasser. — 2. Man dampft die wässrige Lösung des Anderthalbchlorrhodium-Kaliums oder -Natriums mit überschüssigem kohlensauren Kali oder Natron ab. Das anfangs klare Gemisch wird während des Abdampfens allmählig durch die ganze Masse gallertartig, durch Ausscheidung von Oxydhydrat. Dieses wird auf dem Filter gewaschen, getrocknet und geglüht. Bisweilen bleibt etwas Oxyd mit grünlicher Farbe im Filtrat gelöst; dem Hydrat und trocknen Oxyd bleibt etwas, nicht durch Wasser zu entziehendes Alkali beigemischt. — Da das auf eine dieser 2 Weisen erhaltene Rhodiumoxydhydrat sein Wasser sehr fest hält, so bedarf es eines 1stündigen Glühens zur Entwässerung; hierbei entwickelt sich kein Sauerstoffgas. *BERZELIUS.*

Schwarz.

2R	104	81,25
3O	24	18,75
$\text{R}^2\text{O}^3$	128	100,00

$(\text{R}^2\text{O}^3 = 2 \cdot 651,387 + 300 = 1602,774. \text{BERZELIUS.})$

Das trockne Oxyd und sein Hydrat wird durch Wasserstoffgas schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung reducirt.

*Verbindungen.* — a. Mit Wasser. — *Rhodiumoxydhydrat.* — Die Bereitung ist beim trocknen Oxyd angegeben. — Grüngrau oder braun. Nach einer frühern Angabe von BERZELIUS zersetzt sich das nach (1) erhaltene Hydrat beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Sauerstoffgas und schwefelsaures Oxydul.

			BERZELIUS.
2R	104	75,91	78,60
3O	24	17,52	15,36
HO	9	6,57	6,04
R <sup>2</sup> O <sub>3</sub> , HO	187	100,00	100,00

Dem von BERZELIUS untersuchten Hydrate war noch etwas metallisches Rhodium beigemengt.

b. Mit Säuren zu *Rhodiumoxydsalzen.* Man erhält sie aus dem Metalle nur schwierig: 1. durch Schmelzen mit zweifachschwefelsaurem Kali, unter allmäliger Entwicklung von schwefeliger Säure. 2. Durch Schmelzen mit Phosphorsäurehydrat. 3. Durch Lösen des mit Wismuth, Kupfer, Blei oder Platin legirten Rhodiums in Salpetersalzsäure. 4. Indem man über ein erhitztes Gemeng von Rhodium und Chlorkalium oder Chlornatrium Chlorgas leitet, und das erzeugte Chlorsalz in Wasser löst. — Das trockne Oxyd löst sich in keiner Säure, außer in schmelzendem zweifachschwefelsauren Kali. Das nach (1) dargestellte Rhodiumoxydhydrat löst sich nicht in Säuren; das nach (2) erhaltene löst sich in Gesellschaft des ihm anhängenden Kalis, aber nicht mit rother, sondern mit gelber Farbe. BERZELIUS. — In der Regel sind die sauren Lösungen des Rhodiumoxyds lebhaft rosenroth; sie schmecken rein zusammenziehend. Wasserstoffgas reducirt aus den trocknen Salzen bei gelinder Wärme das Rhodium. BERZELIUS. Die Lösungen geben mit Zink, Eisen, Kupfer und Quecksilber metallisches Rhodium als schwarzes Pulver, nicht mit Silber, WOLLASTON. — Zinn oder salzsaures Zinnoxidul gibt mit concentrirten Lösungen einen braungelben Niederschlag oder eine braune Färbung; mit verdünnten einen rein gelben Niederschlag, und mit noch verdünnteren (1 Th. Rhodium auf 1500 Flüssigkeit) bloß noch eine gelbe Färbung. FISCHER (*Schw.* 58, 117). Das salzsaure Zinnoxidul verdunkelt die Lösung und schlägt nach einiger Zeit das Oxyd in einem in Säuren löslichen Zustande nieder. BERZELIUS. — Eisenvitriol fällt aus salzsaurem Rhodiumoxyd-Ammoniak ein gelbes, sehr leicht in Salzsäure lösliches Pulver, zeigt übrigens keine Wirkung. FISCHER. Hydrothion gibt nur in der Wärme, BERZELIUS (erst nach einiger Zeit, H. ROSE) einen in Salzsäure löslichen braunen Niederschlag, falls wenigstens 1 Th. Rhodium in 2000 Lösung enthalten ist. FISCHER. — Hydrothionammoniak fällt erst bei längerem Stehen oder beim Erhitzen braunes Schwefelrhodium, Des-

**COTILS**, im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslich. **BERZELIUS**. — Aetzendes oder kohlen-saures Ammoniak fällt nach einiger Zeit citronengelbes Rhodiumoxyd-Ammoniak, in Salzsäure mit gelber Farbe löslich. **BERZELIUS**. — Kali fällt erst beim Abdampfen Kali-haltendes Rhodiumoxydhydrat als gelbbraune Gallerte. Aehnlich verhält sich kohlen-saures Kali oder Natron. **BERZELIUS**. — Kalkwasser fällt aus salz-saurem Rhodiumoxyd auch im Dunkeln reines rothbraunes Oxydhydrat. **FR. WEISS** u. **FR. DÖBEREINER** (*Ann. Pharm.* 14, 21 u. 258). — Iodkalium verdunkelt die Lösung, und gibt nach längerer Zeit einen geringen Niederschlag. **H. ROSE**. — Keine Fällungen bewirken: phosphorsaures Natron, Salmiak, Chlorkalium, chrom-saures Kali, Klee-säure, Cyankalium oder Cyanquecksilber, Einfach- oder Anderthalb-Cyaneisenkalium und Gallussäure.

#### Rhodium und Phosphor.

**Phosphorsaures Rhodiumoxyd**. — Man kocht pulveriges Rhodium mit concentrirter Phosphorsäure, oder besser, man schmelzt es mit Phosphorsäurehydrat, nicht bis zum Glühen. Auch Phosphorsalz wirkt lösend, doch schwächer. — Die mit Wasser verdünnte Lösung ist gelb, die concentrirte bräunlich. Kali oder Natron fällt nicht die Lösung, scheidet aber bei längerer Digestion das neutrale Rhodiumsalz [Oxydhydrat?] gallertartig ab. Eben so verhält sich Ammoniak, welches aber zugleich die gelbe Farbe der Lösung, je nach der Concentration und Menge der freien Säure, in Grün oder Blau überführt. Gelinde Wärme beschleunigt diese Wirkung; erhitzt man sogleich zum Kochen, so tritt die Farbenänderung nicht ein; war aber bereits die grüne Färbung eingetreten, so wird sie durch Kochen nicht zerstört. Salpetersäure färbt das grüne oder blaue Gemisch violett; eben so wirkt Salzsäure, jedoch nur bei gelinder Wärme; bei stärkerer färbt sich die Flüssigkeit wieder gelb. **FISCHER** (*Pogg.* 18, 257).

#### Rhodium und Schwefel.

**A. Einfach-Schwefelrhodium**. — 1. Das im Schwefeldampf erhitzte Rhodium nimmt den Schwefel unter Erglühen auf. **BERZELIUS**. — 2. Durch Weissglühen des Chlorrhodium-salmiaks mit gleichviel Schwefel. **VAUQUELIN**. — 3. Man fällt wässriges Anderthalbchlorrhodiumnatrium durch Hydrothion und befreit den mit kochendem Wasser gewaschenen Niederschlag durch Glühen in einem Strom von kohlen-saurem Gas vom Wasser [und einem Theil des Schwefels?]. **FELLENBERG** (*Pogg.* 50, 63). — Geschmolzene, blauweisse, metallische Masse. — Entwickelt, an der Luft erhitzt, schweflige Säure, und bildet viele raue Vegetationen, bis das Metall als eine weisse, schwammige, brüchige Masse zurückbleibt. **VAUQUELIN**. — (3) in einem Strom von trockenem Chlorgas erhitzt, liefert Chlorschwefel und Einfachchlorrhodium. **FELLENBERG**.

		VAUQUELIN (2).		FELLENBERG (3).	
R	52	76,47	79,86	76,52	
S	16	23,53	20,64	23,48	
RS	68	100,00	100,00	100,00	

**B. Anderthalb-Schwefelrhodium.** — Das Anderthalb-Chlorrhodiumnatrium bildet mit Hydrothion-Ammoniak erst beim Erhitzen einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher sich gleich dem auf gleiche Weise erzeugten Schwefelplatin, wiewohl langsamer, an der Luft säuert, und welcher sich in Hydrothionkali vollständig, in reinem Kali theilweise, unter Abscheidung von Rhodium und Erzeugung von unterschweflicher Säure, auflöst. **BERZELIUS.** In Salpetersäure mit brauner Farbe löslich. **DESCOTILS.**

**C. Schwefelsaures Rhodiumoxydul.** — Durch Röthglühen des schwefelsauren Oxyds; durch gelindes Erhitzen des Schwefelrhodiums an der Luft; oder durch Erhitzen des Oxydhydrats mit Schwefelsäure. — Schwarzes Pulver, in Wasser und Säuren unlöslich, welchem Kali einen Theil der Schwefelsäure entzieht. **BERZELIUS.**

**D. Schwefelsaures Rhodiumoxyd.** — Durch Erhitzen des Anderthalbschwefelrhodiums mit rauchender Salpetersäure, Abdampfen derselben und Abgießen vom abgeschiedenen Pulver. In der abgegossenen Salpetersäure bleibt ein Theil desselben mit gelbbrauner Farbe gelöst. — Schwarzbraunes Pulver; zieht an der Luft Feuchtigkeit an und wird roth; löst sich leicht in Wasser auf; die rothgelbe oder dunkelrothe Lösung liefert beim Abdampfen kein Pulver, sondern einen braunen Syrup, welcher, weiter erhitzt, zu einer schwammigen, sich nur sehr langsam, aber vollständig in Wasser lösenden und schneller an der Luft zerfließenden Masse aufschwillt, die bei noch stärkerem Erhitzen, unter Entwicklung von Schwefelsäure und Sauerstoffgas, zu dem vorigen Salze C wird. **BERZELIUS.** — Fällt man die wässrige Lösung durch salzsauren Baryt, so hält das Filtrat Anderthalbchlorryhodium; der gefällte schwefelsaure Baryt erscheint braungelb durch Beimischung von viel Rhodiumoxyd, welches sich durch kochende Salzsäure nur dem größern Theile nach entziehen lässt.

#### Rhodium und Chlor.

**A. Einfach-Chlorryhodium.** — 1. Man zersetzt Fünftel-Chlorryhodium durch kochendes Kali, und erhitzt das gefällte braungraue Oxydoxydulhydrat mit Salzsäure, welche eine rothe Lösung von Anderthalbchlorryhodium bildet, und das Einfachchlorryhodium zurücklässt. **BERZELIUS.** — 2. Man leitet über erhitztes Einfachschwefelrhodium trocknes Chlorgas. 100 Th. Schwefelrhodium liefern 128,4 Chlorryhodium. **FELLENBERG.** — Nach (1) graurothes oder schmutzig violettes Pulver, beim Trocknen zusammenbackend. **BERZELIUS.** — Nach (2) schön rosenroth. **FELLENBERG.** — Hält gelinde Erhitzung ohne Zersetzung aus, zerfällt, in Wasserstoffgas erhitzt, in Salzsäure und 60 Procent Rhodium. **BERZELIUS.** Das Metall bleibt hierbei mit rein weißer Farbe zurück. **FELLENBERG.** — Das Chlorryhodium wird durch längeres Erhitzen in einem Strom von Chlor-

gas nicht verändert; es wird durch kochendes ätzendes oder kohlensaures Kali nicht zersetzt, und löst sich nicht in Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure. FELLEBERG.

BERZELIUS (1). FELLEBERG (2).				
R	52	59,50	60	59,49
Cl	85,1	46,50	40	40,51
RCl	87,4	100,00	100	100,00

**B. Fünfviertel-Chlorrhodium.** — Man leitet über fein vertheiltes Rhodium, wie es durch Reduction des Anderthalb-chlorrhodium-Kaliums oder -Natriums mit Wasserstoffgas erhalten wird, bei gelindem Glühen Chlorgas, bis sich keine Gewichtszunahme mehr zeigt. Hierbei verwandelt sich das Metall unter Volumzunahme in Fünfviertelchlorrhodium. Zugleich bilden sich  $\beta$ , nur wenig betragende, Sublimate, nämlich  $\alpha$ . am entferntesten ein gelbes, mit gelber Farbe in Wasser lösliches;  $\beta$ . in der Mitte ein dunkelrothes, nicht krystallisches von Anderthalbchlorrhodium und  $\gamma$ . (dem erhitzten Theile zunächst) eine dünne hellgraue Lage, nicht in Wasser und Säuren löslich, durch Alkalien unter Abscheidung von braungelbem Oxydhydrat zersetzbar. 100 Th. Rhodium nehmen durch diese Aufnahme von Chlor, mit Inbegriff der 3 Sublimate, um 84,25 Th. zu.

Blass rosenrothes Pulver, in Wasser und Salzsäure unlöslich, nicht durch kaltes, aber durch kochendes Kali unter Abscheidung von gallertartigem gelbbraungrauen Oxyoxydulhydrat zersetzbar. BERZELIUS.

BERZELIUS.			
4R	208	54,03	54,27
5Cl	177	45,97	45,73
2RCl, R <sup>2</sup> Cl <sup>3</sup>	385	100,00	100,00

**C. Anderthalb-Chlorrhodium.** — Man löst Anderthalb-chlorrhodiumkalium in Wasser, fällt das Kali durch nicht überschüssige Kieselflussssäure, filtrirt, dampft ab, löst den Rückstand in Wasser, wobei noch etwas Fluorsiliciumkalium zurückbleibt, und dampft die Lösung nochmals unter Zusatz von concentrirter Salzsäure ab, um das hartnäckig anhängende Fluorsilicium zu verjagen. — Schwarzbraun, nicht krystallisch. — Erträgt starke Hitze, bevor es Chlor verliert, und zerfällt in stärkerer sogleich in Chlorgas und Metall. Wird an der Luft allmählig weich und zerfließt. BERZELIUS.

2R	104	49,48
3Cl	106,2	50,52
R <sup>2</sup> Cl <sup>3</sup>	210,2	100,00

**Wässriges Anderthalb-Chlorrhodium oder salzsaures Rhodiumoxyd.** — Das Anderthalbchlorrhodium löst sich in Wasser mit rosenrother Farbe und gibt beim Abdampfen keine Krystalle. WOLLASTON, BERZELIUS. Die Lösung in wässriger Salzsäure ist gelb, und röthet sich erst wieder, wenn die überschüssige Säure durch Abdampfen entfernt wird. BERZELIUS. — Auch in Weingeist ist das Salz mit rosenrother Farbe löslich. WOLLASTON.

#### Rhodium und Stickstoff.

**A. Salpetersaures Rhodiumoxyd.** — Die Lösung des

Oxydhydrats in Salpetersäure ist roth, nicht krystallisirbar und wird durch Kupfer und Quecksilber, nicht durch Silber gefällt. WOLLASTON. — Durch Behandeln des nach (2) erhaltenen Kali haltenden Oxydhydrats mit Salpetersäure erhält man eine rein gelbe Lösung, die zu einem gelben Syrup austrocknet. BERZELIUS.

**B. Rhodiumoxyd-Ammoniak.** — Wässriges Anderthalbchlorrhodiumnatrium, mit Ammoniak übersättigt, färbt sich anfangs ohne Niederschlag blasser roth, dann gelb, und setzt dann citronengelbes gewässertes Rhodiumoxyd-Ammoniak ab, welches zu einem blasser gelben Pulver austrocknet. Dieses entwickelt, in einer Retorte erhitzt, ohne alles Geräusch Wasser und Stickgas und lässt Metall. Es löst sich in Salzsäure leicht mit citronengelber Farbe, welche beim Abdampfen der Flüssigkeit bleibt, und erst beim Eintrocknen in die rothe übergeht. BERZELIUS.

**C. Anderthalbchlorrhodium-Ammoniak?** — 1. Die wässrige Lösung der folgenden Verbindung D lässt beim Ammoniakzusatz ein fahlgelbes Pulver fallen. Ein Theil desselben bleibt im überschüssigen Ammoniak gelöst, und wird durch Abdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit zur Trockne, und Behandeln des Rückstandes mit wenig Wasser erhalten. — Das fahlgelbe Pulver entwickelt in der Hitze Salmiakdampf; es löst sich wenig in Wasser. VAUQUELIN. — 2. Hat man aus Anderthalbchlorrhodiumnatrium durch Ammoniak das Rhodiumoxydammoniak gefällt, so setzt die davon abgegossene gelbe Flüssigkeit beim Erkalten ein gelbes, in Wasser größtentheils unlösliches Salz ab. Dasselbe, nach dem Waschen und Trocknen in einer Retorte erhitzt, liefert Stickgas, Wasser, Salzsäure, Salmiak und Metall. BERZELIUS.

**D. Anderthalbchlorrhodium-Salmiak oder Anderthalb-Chlorrhodiumammonium.** — Darstellung (III, 703, bis Nr. 15). Um es noch weiter zu reinigen, löse man das in Weingeist von 36° Bm. unlösliche Salz in wenig Wasser, wo ein gelbes Pulver bleibt, welches Platin, Blei und Eisen zu enthalten scheint, dampfe die Lösung ab, und ziehe den gepulverten Rückstand wiederholt mit Weingeist, erst von 36°, dann von 40° Bm. aus, welcher das überschüssige salzsaure Ammoniak entzieht. Der Rückstand wird wieder in Wasser gelöst und krystallisirt. VAUQUELIN. — Lange, schwarzrothe, sehr glänzende, 4seitige Säulen, welche das Licht mit granatrother Farbe durchfallen lassen, ein schön rothes Pulver geben und beim Erhitzen 0,31 Rhodium zurücklassen. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 93, 204). Ohne eine solche Reinigung erhielt VAUQUELIN früher lebhaft rubinrothe, sehr glänzende, 6seitige Blätter, welche in der Hitze 0,28 bis 0,29 Metall lieferten. — Leicht in Wasser mit rother Farbe löslich; Zweifachchlorplatin fällt aus der Lösung Zweifachchlorplatinsalmiak, während salzsaures Rhodiumoxyd gelöst bleibt. Das Salz ist in Weingeist unlöslich. WOLLASTON.

	Krystallisirt.	VAUQUELIN.	
$2\text{NH}^4\text{Cl}$	106,8	31,89	
$2\text{R}$	104	31,04	31
$3\text{Cl}$	106,2	31,70	
$2\text{HO}$	18	5,37	
$2\text{NH}^4\text{Cl}, \text{R}^3\text{Cl}^3 + 2\text{Aq}$	335,0	100,00	

## Rhodium und Kalium.

A. *Rhodiumoxydorydul-Kali*. — Das Hydrat von  $2\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{R}^2\text{O}^3$  löst sich in überschüssigem Kali mit gelber Farbe, daraus nicht durch Salzsäure fällbar. **BERZELIUS.**

B. *Rhodiumoxyd-Kali*. — a. Die durch Glühen von Rhodiumstaub mit Kalihydrat und etwas Salpeter im Silber- ti-gel erhaltene Masse, mit kaltem Wasser gewaschen, lässt ein lichtflohbraunes Pulver, 15 bis 16 Proc. Kali haltend, welches durch Salpeter- oder Schwefel-Säure entzogen werden kann. **BERZELIUS.** — b. Das aus wässrigem Anderthalbchlo-rhodiumnatrium durch Kali gefällte Oxydhydrat löst sich in einem Ueberschuss des Kalis mit gelber Farbe. **DES-COTILS** (A. Gehl. 6, 431).

C. *Anderthalb-Schwefelrhodiumkalium*. — Das durch Fällung mit Hydrothion erhaltene Anderthalbschwefelrhodium löst sich in wässrigem Schwefelkalium. **BERZELIUS.**

D. *Schwefelsaures Rhodiumoxyd-Kali*. — a. Ein wässriges Gemisch von Anderthalbchlo-rhodiumkalium und schwefeliger Säure, einige Zeit sich selbst überlassen, lässt ein erst gelbweißes, nach dem Waschen und Trocknen weißes Pulver fallen, =  $\text{KO}$ ,  $\text{SO}^2 + \text{R}^2\text{O}^3$ ,  $3\text{SO}^2$ . — Dasselbe gibt bei der Destillation schwefligsaures und Sauerstoffgas, und lässt 34,7 Proc. Rhodiumoxyd, mit schwefelsaurem Kali gemengt; beim Glühen in Wasserstoffgas gibt es 28 Proc. Metall. Es löst sich höchst wenig, mit gelber Farbe, in Wasser, etwas mehr, mit citronengelber Farbe in Schwefelsäure; es gibt, mit kochendem Kali zersetzt, ein citronengelbes Oxydhydrat. **BERZELIUS.** — Das bei dieser Bildung von Schwefelsäure desoxydirte Rhodium befindet sich in der darunter stehenden Flüssigkeit. Dieselbe setzt beim Abdampfen mit kohlensaurem Natron ein gallertartiges dunkelgelb-grünes Oxydulhydrat ab, in Salpetersäure unter Abscheidung von metallischem Rhodium mit gelbgrüner Farbe löslich; die vom Oxydulhydrat ab-filtrirte Flüssigkeit ist blassgrün, färbt sich aber beim Abdampfen mit Salzsäure wieder roth. **BERZELIUS.**

b. Das metallische Rhodium und das Rhodiumoxyd, ersteres unter Entwicklung von schwefeliger Säure, löst sich langsam in schmelzendem doppeltschwefelsauren Kali beim Dunkelrothglühen im bedeckten Tiegel. Man kann zur erkalteten Masse Vitriolöl fügen, und sie nochmals schmelzen. Die geschmolzene Masse ist, wenn sie wenig Rhodiumoxyd hält, roth und durchsichtig, bei größerem Gehalt schwarz und undurchsichtig;



nach dem Erstarren erscheint sie hell- oder dunkel-gelb, und bisweilen rosenroth. Sie löst sich langsam in kaltem Wasser, schnell in kochendem, mit gelber Farbe; die Lösung wird durch Hydrothion und durch Alkalien unvollständig gefällt; dampft man sie mit überschüssigem kohlensauren Kali oder Natron zur Trockne ab, glüht den Rückstand im Platintiegel, und zieht erst mit Wasser, dann mit Salzsäure, dann mit Wasser aus, so bleibt alles Oxyd. **BERZELIUS.**

**E. Anderthalb-Chlorrhodiumkalium.** — 1. Feingepulvertes Rhodium, mit gleichviel Chlorkalium innig gemengt, und in einer Glasröhre dunkel geglüht, durch die man 2 Stunden lang Chlorgas leitet, bis dieses nicht mehr absorbiert wird, gibt eine zusammengebackene rothschwarze Masse. Man löst diese in Wasser, filtrirt die Lösung vom metallisch gebliebenen Rhodium ab, fällt sie durch Weingeist, und wäscht den rothen Niederschlag mit Weingeist von 0,840 spec. Gewicht, um alles freie Chlorkalium zu entziehen. Die weingeistige Flüssigkeit bleibt roth, und lässt beim Abdampfen das meiste Rhodium metallisch fallen. **BERZELIUS.** — 2. Versetzt man die bei der Analyse des Platinerzes (III, 702, Nr. 10) erhaltene Platin und Rhodium haltende Lösung, statt mit Kochsalz, mit überschüssigem Chlorkalium, und lässt die vom gefällten Chlorplatinalkalium abgeessene Flüssigkeit freiwillig verdunsten, so schießt zuerst der Rest des Chlorplatinalkaliums an, hierauf das Anderthalbchlorrhodiumkalium. **BERZELIUS.**

Dunkelrothe, rectanguläre, mit 4 Flächen zugespitzte, Säulen. — Sie verlieren erst über 100° ihr Krystallwasser. **BERZELIUS.**

	Getrocknet.	BERZELIUS.	Krystallisirt.	BERZELIUS.
2KCl	149,2	41,51	2KCl 149,2	39,53
2R	104	28,91	2R2Cl3 210,2	55,70
3Cl	106,2	29,55	2HO 18	4,77 4,88
2KCl, R2Cl3	359,4	100,00	+ 2Aq. 377,4	100,00

Vermischt man wässrigen Anderthalbchlorrhodium-Salmiak mit einem Ueberschuss von Kali, so entwickelt sich das Ammoniak, es bildet sich ein rosenfarbener Niederschlag, der allmählig, besonders bei Wärmeanwendung, wieder verschwindet, und die Flüssigkeit färbt sich grünlichgelb; aus dieser schießen an der Luft fahlgelbe, nicht in Weingeist lösliche Krystalle an. — Entzieht man der grüngelben Flüssigkeit durch Salzsäure den Ueberschuss des Kalis, so fallen gelbweiße, wenig in Wasser lösliche Flocken nieder. **VAUQUELIN.**

#### Rhodium und Natrium.

**A. Rhodiumoxyd-Natron.** — Wässriges Natron löst das Rhodiumoxyd mit gelber Farbe. **DESCOTILS.**

**B. Anderthalb-Chlorrhodiumnatrium.** — Darstellung. 1. Wie das Kaliumsalz nach (1), doch nimmt man auf 1 Th. Rhodium 2 Th. Chlornatrium. **BERZELIUS.** — 2. Bei der Analyse des Platinerzes (III, 702, Nr. 10). **WOLLASTON.** — Schießt in Verbindung mit Wasser in rhombischen Säulen an, deren

spitzer Kantenwinkel  $75^\circ$  beträgt, WOLLASTON; in Oktaedern, DESCOTILS. Die Krystalle haben eine schön rothe Farbe, und schmecken wie Kochsalz. An trockner Luft verwittern sie zu einem pfirsichbläthrothen Pulver, und beim Erhitzen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser. DESCOTILS (A. Gehl. 6, 430). Sie verlieren dabei 30 Proc. Wasser, aber den letzten Theil erst beim Erhitzen in einem Strom von trockenem Chlorgas beinahe bis zum Glühen. BERZELIUS. Nach starkem Glühen bleibt ein Gemenge von Rhodium und Chlornatrium. DESCOTILS. — Die Krystalle lösen sich in  $1\frac{1}{2}$  Th. Wasser mit cochenillrother Farbe; nicht in Weingeist. WOLLASTON.

	Entwässert.		BERZELIUS.	krystallisirt.	BERZELIUS.	
3NaCl	175,6	45,52	45,57	3NaCl	175,6	32,05
2R	104	26,95	27,10	R <sub>2</sub> Cl <sup>3</sup>	210,2	38,37
3Cl	106,2	27,53	27,33	18HO	162	29,58 30
3NaCl, R <sub>2</sub> Cl <sup>3</sup>	385,8	100,00	100,00	+18Aq	547,8	100,00

Hiervon abweichende Analysen theilten THOMSON (Schw. 47, 62) und BIEWEND (J. pr. Chem. 15, 126) mit.

C. *Salpetersaures Rhodiumoxyd-Natron*. — Dunkelrothe, leicht in Wasser, nicht in Weingeist lösliche Krystalle. BERZELIUS.

#### Rhodium und Calcium.

*Rhodiumoxyd-Kalk*. — Bildet sich, wenn das Kali oder der Salpeter, mit welchem man das Metall glüht, Kalk hält. BERZELIUS.

Gleich dem Kalk verhält sich die Alaunerde.

#### Rhodium und Arsen.

A. *Arsen-Rhodium*. — Das durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle erhaltene Gemisch verliert beim Glühen an der Luft das Arsen, während sprödes Rhodium bleibt. WOLLASTON.

B. *Arsensaures Natron* erzeugt mit wässrigem Andert-halbchlorrhodiumnatrium nur beim Erhitzen einen gelbweißen Niederschlag. THOMSON.

#### Rhodium und Wismuth.

*Rhodium-Wismuth*. — 1 Th. Rhodium bildet mit 3 Wismuth ein Gemisch, welches gänzlich in Salpetersalzsäure löslich ist. WOLLASTON.

#### Rhodium und Blei.

*Rhodium-Blei*. — 1 Th. Rhodium auf 2 Blei hat ein spec. Gewicht von 11,3. — 1 Th. Rhodium auf 3 Blei ist völlig in Salpetersalzsäure löslich. WOLLASTON.

## Rhodium und Eisen.

**Kohlenstoff-Rhodium-Eisen.** — a. 1 Th. Rhodium auf 1 Stahl: Von 9,176 spec. Gewicht; von der schönsten Farbe und Oberfläche für Metallspiegel, an der Luft nicht anlaufend. — b. 1 Th. Rhodium auf 50 bis 100 Stahl: Sehr hartes und hinlänglich zähes Gemisch, welches zum Anlassen einer 39° höhern Temperatur, als der gemeine Stahl, einer 17° höhern, als der indische bedarf. FARADAY u. STODART (*Güb.* 66, 167).

## Rhodium und Kupfer.

**Rhodium-Kupfer.** — 1 Th. Rhodium auf 3 Kupfer wird vollständig von der Salpetersalzsäure gelöst. WOLLASTON.

## Rhodium und Silber.

**Rhodium-Silber.** — Eine sehr dehnbare, schmelzbare Legirung, welche sich bei langsamem Erkalten nach dem Schmelzen mit einem schwarzen Pulver (von Rhodiumoxydul, BERZELIUS) bedeckt. In dieser Verbindung wird das Rhodium nicht von der Salpetersäure angegriffen. WOLLASTON.

## Rhodium und Gold.

**Rhodium-Gold.** — a. 1 Th. Rhodium auf 4 bis 5 Gold: Sehr dehnbare und schwierig schmelzbare Legirung, in der Farbe von reinem Golde nicht zu unterscheiden; bedeckt sich, nach dem Schmelzen langsam erkaltend, mit einem schwarzen Pulver. — b. 1 Th. Rhodium auf 6 Gold: Leichter schmelzbar als a, jedoch schwieriger als Gold. — In diesen Verbindungen wird das Rhodium nicht von der Salpetersalzsäure angegriffen. WOLLASTON.

## ZWEI UND VIERZIGSTES CAPITEL.

## I R I D I U M .

Außer den (III, 698) erwähnten Abhandlungen:

TENNANT. *Phil. Transact.* 1804, 411; auch *A. Gehl.* 5, 106.

DESCOTILS. *Ann. Chim.* 49, 153; auch *A. Gehl.* 2, 73.

FOURCROY u. VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 50, 5; auch *A. Gehl.* 3, 262.

VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 89, 150 u. 225; auch *Schw.* 24, 21.

BERZELIUS. *Pogg.* 13, 463; 15, 208 u. 327.

**Geschichte.** Während DESCOTILS, so wie FOURCROY u. VAUQUELIN, die beiden im unlöslichen Rückstande des Platinerses befindlichen Metalle bemerkten, aber für eins und dasselbe hielten, wies TENNANT bald darauf

1804 nach, dass 2 Metalle zu unterscheiden seien, das Iridium und das Osmium, deren chemische Verhältnisse von BERZELIUS am genauesten erforscht wurden.

**Vorkommen.** 1. Im Platinerz, in kleiner Menge mit dem Platin und andern Metallen legirt (III, 700). — 2. Als Osmiumiridium in einzelnen Körnern dem Platinerze beigemengt. — 3. Als sogenanntes *gediegenes Iridium* (s. Platiniridium). — 4. Oxydirt, mit den Oxyden von Osmium, Eisen und Chrom (im Irit).

**Darstellung.** (III, 703, Nr. 18–25; — III, 706–707, Nr. 23–27; 709, Nr. 27; — III, 712–719, Nr. 1–4; — III, 713, Nr. 1–6.

Es ist schwer, das Iridium frei von Osmium zu erhalten, welches hartnäckig anhängt. Man erkennt seine Gegenwart daran, dass eine Probe, auf den Rand eines Platinbleches gelegt, und in den äußersten Saum der Weingeistflamme gehalten, die Flamme leuchtend macht (1, 486); bringt man dann das Blech in die Mitte der Flamme, wodurch das Iridium wieder reducirt wird, und hält es dann wieder an den Rand der Flamme, so wird diese von Neuem leuchtender. Das Osmium wird am besten entfernt durch Glühen des Iridiums in einem Strom von Chlorgas, welches das Chlorosmium fortführt, während reines Einfachchloriridium bleibt, welches durch Glühen in Wasserstoffgas oder durch heftiges Glühen für sich reducirt werden kann. BERZELIUS.

**Eigenschaften.** Bleibt beim Glühen des Iridsalmiaks als graues Pulver. — Bei der Reduction durch Wasserstoffgas als eine dem Platinschwamm ähnliche Masse, von 15,8629 spec. Gew. BERZELIUS. — Bereitet man Sesquioxydul durch Glühen des Zweifachchloriridkaliums mit überschüssigem kohlen-sauren Kali, (III, 709, Nr. 27) wäscht dasselbe mit Wasser und Salzsäure aus, presst es zwischen Fließpapier stark aus, bis es halb trocken ist, trocknet es dann völlig ohne Pressen, und setzt die zusammenhängende Masse in einem bedeckten Tiegel einer halbstündigen Weißglühhitze aus, so bleibt das Iridium als eine dem Platin im Ansehen ähnliche, zusammenhängende, schwierig zerbrechliche Masse, unter dem Hammer zerbröckelnd, und zu Pulver zerreibbar, mit dem Polirstahl bei gelindem Druck polirbar, von 15,588 spec. Gewicht, in der durch Sauerstoffgas angefachten Aetherflamme nicht schmelzbar, aber darin mehr silberweiß werdend. BERZELIUS. — VAUQUELIN schmelzte es nur in sehr kleinen Mengen auf der Kohle durch Sauerstoffgas zu einem etwas ductilen Korn. — CHILDREN (*Schw.* 16, 365) schmelzte es durch seine galvanische Batterie zu einem weißen, sehr glänzenden, spröden, noch etwas porösen Kügelchen von 18,68 spec. Gewicht. Dieses hielt vielleicht Platin. BERZELIUS. — Vor dem DÖBLER'schen Knallgasgebläse auf Kohle lässt sich 1 Gramm Iridium zu einer blanken Kugel schmelzen, welche aber Gas zu absorbiren scheint, da sie beim Erstarren Auswüchse und im Innern Höhlungen bekommt. Ihre Farbe steht zwischen der des Silbers und Zinns; sie ist etwas krystallisch, von 15,93 spec. Gewicht, härter als Eisen, und so spröde, dass sie unter dem Hammer in kleine Stücke von feinkörnigem Bruche zer-springt. BUNSEN (*Pogg.* 41, 207). Hierbei konnte das Iridium aus der Kohle Silicium aufnehmen. BERZELIUS.

**Iridmohr.** — Bei längerem Erwärmen einer Lösung des schwefelsauren Iridoxyds in Weingeist erhält man ein, dem Platinmohr ähnliches, schwarzes Pulver, welches zwar den Weingeist in Essigsäure verwandelt, aber in Weingeistdampf nicht erglüht. Setzt man dagegen das Gemisch aus schwefelsaurem Iridoxyd und Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur dem Sonnenlichte aus, erhitzt den abgeschiedenen Mohr mit viel Wasser fast bis zum Sieden, und trocknet ihn bei 100°, so zeigt er sich viel zündender als Platinmohr. Die kleinsten Stäubchen dieses Iridmohrs auf Papier gebracht, welches mit Weingeist befeuchtet ist, erglühen unter Zischen, und nehmen dabei die graue Farbe des geglühten Iridiums an. W. DÖNNIKER (Schw. 69, 465). — Auch durch Digestion von Anderthalbchloriridium oder Iridesquioxydul mit Ameisensäure erhält man Iridmohr, sehr leicht in Salpetersalzsäure löslich. BERZELIUS (Lehrbuch).

Dampft man die Lösung des Zweifachschwefeliridiums in Salpetersäure bis zum Syrup ab, mischt diesen mit der doppelten Menge von 90-procentigem Weingeist, überzieht damit Glas und glüht dieses, so bleibt eine zarte spiegelnde Decke von Iridium, welche ebenfalls zündende Kraft zeigt. BÖTTGER (J. pr. Chem. 8, 276).

Das pulvrige Iridium dient als vorzüglichste rein schwarze Farbe auf Porcellan. FA CK (Pogg. 81, 17).

### Verbindungen des Iridiums.

#### Iridium und Sauerstoff.

Das Iridium, falls es nicht durch Weißglühen in den weissen dichten Zustand übergeführt wurde, oxydirt sich beim Glühen für sich an der Luft, oder mit Kalihydrat bei Luftzutritt oder Zusatz von Salpeter zu Sesquioxydul; für sich löst es sich sehr wenig in Salpetersalzsäure, aber mit Platin legirt reichlich zu salzsaurem Oxyd. Für sich löst es sich nicht in Vitriolöl, Salpetersäure und schmelzendem zweifachschwefelsauren Kali, doch wird es durch letzteres in Sesquioxydul verwandelt.

**A. Iridoxydul.** —  $\text{IrO}$ . — Man kocht das auf trockenem Wege bereitete Einfachchloriridium mit ziemlich concentrirtem Kali. Das Oxydul scheidet sich als ein schwarzes schweres Pulver ab, welches gewaschen und durch eine Säure von anhängendem Kali befreit wird. Das Kali behält etwas Oxydul aufgelöst, und färbt sich an der Luft durch Oxydation desselben allmählig purpurroth, dann dunkelblau.

Jr	99	92,58
O	8	7,48
JrO	107	100,00

( $\text{JrO} = 1233,499 + 100 = 1333,499$ . BERZELIUS.)

**Verbindungen.** — a. Mit Wasser. — **Iridoxydul-Hydrat.** — 1. Man fällt wässriges Einfachchloririd-Kalium oder -Natrium durch kohlen-saures Kali oder Natron, welches nur sehr wenig vorwalten darf, weil es sonst wieder Hydrat mit grün-gelber Farbe auflöst. Grüngrauer voluminöser Niederschlag. BERZELIUS. — 2. Man glüht gelinde das Oxydathydrat. BERZELIUS.

b. Mit Säuren zu **Iridoxydulsalzen.** — Das wasserfrei Oxyd löst sich in kochenden Säuren sehr wenig, das Hydrat

leichter. Die Lösung ist schmutzigrün oder grünbraun; in verdünntem Zustande farblos. BERZELIUS. Mit Chlor färbt sie sich durch höhere Oxydation blau oder rothbraun. VAUQUELIN.

c. Mit Kali.

*Blaues Iridoxyd.* — Ist als ein Gemisch von Oxydul und Sesquioxydul zu betrachten. — Es entsteht bisweilen beim Schmelzen von Iridium mit Kalihydrat in einem bedeckten Tiegel, oder beim Zusammenschmelzen von Zweifachchloriridnatrium mit Iridium, so wie bei theilweiser Desoxydation der Sesquioxydullösungen, oder beim Kochen von Einfachchloriridium mit überschüssigem Kali, welches sich bei Luftzutritt blau oder purpurn färbt. Am sichersten erhält man es, wenn man die wässrige Lösung des Zweifachchloririd-Kaliums oder -Natriums mit Ammoniak übersättigt und so weit abdampft, bis sie nur noch wenig nach Ammoniak riecht; dabei wird sie blau und lässt das blaue Oxyd fallen, welches man zur rechten Zeit auf einem Filter sammelt, weil es beim Abdampfen zur Trockne wieder verschwinden und Einfachchloririd-Ammoniak lassen würde. Die Flüssigkeit läuft anfangs farblos ab, aber das Waschwasser färbt sich durch Aufnahme von etwas blauem Oxyd blauschwarz. Das so erhaltene Oxyd, welches Ammoniak hält, und daher beim Erhitzen unter heftigem Verknistern, und oft selbst unter Verpuffen reducirt wird, löst sich in Säuren, besonders in Salzsäure, mit dunkelblauer Farbe. BERZELIUS. — Durch Glühen des Iridiums mit Kalihydrat und Salpeter, oder mit Kalihydrat bei Luftzutritt erhält man eine Verbindung des blauen Oxyds mit Kali. Säuren lösen dasselbe mit blauer Farbe. Diese blauen Lösungen werden durch Zink, Zinn, Eisen, salzsaures Zinn-oxydul, schwefelsaures Eisenoxydul oder Hydrothion entfärbt; etwas Chlor stellt ihre blaue Farbe wieder her; mehr Chlor färbt sie purpurroth, doch macht diese Farbe wieder der blauen Platz, wenn die Flüssigkeit der Luft ausgesetzt wird. Durch längeres Kochen werden die blauen Lösungen grün, dann violett, dann purpurn, und sie verwandeln sich endlich in die braunrothen Salze des Oxyds. Die blauen Salze werden durch Kali und Ammoniak nicht gefällt; enthalten sie jedoch Titanoxyd oder Eisenoxyd, so fallen diese in Verbindung mit etwas blauem Iridiumoxyd nieder. VAUQUELIN.

**B. Iridsesquioxydul.** —  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ . *Bildung.* 1. Das fein vertheilte Metall oxydirt sich beim Glühen an der Luft leicht, das compacte schwieriger zu Sesquioxydul; es wird bei stärkerer Hitze wieder reducirt. — 2. Beim Glühen des Iridiums mit Kalihydrat oder kohlen-saurem Kali, entweder in Berührung mit Luft oder unter Zusatz von Salpeter entsteht eine Verbindung des Sesquioxyduls mit Kali. Das Sesquioxydul vereinigt sich mit dem Kali; doch scheidet es sich beim Auflösen in Wasser zum Theil ab, weil das wässrige Kali weniger gelöst behält; bei schwächerem Glühen oder zu wenig Kali bleibt Iridium und Iridiumoxydul beigemengt. — 3. Iridium, mit doppelt-schwefelsaurem Kali geschmolzen, verwandelt sich in Sesquioxydul, ohne sich darin zu lösen. BERZELIUS.

*Darstellung.* Man mengt Zweifachchloriridkalium mit der doppelten Menge kohlen-sauren Kalis oder Natrons, und erhitzt das Gemenge in einem bedeckten Silber- oder Porcellan-Tiegel, bis der Boden gelinde glüht. — Hierbei entwickelt sich ein Gemenge von 1 Maass Sauerstoffgas und 8 M. kohlen-saurem Gas:  $2\text{IrCl}_2 + 4(\text{NaO}, \text{CO}_2) = \text{Ir}_2\text{O}_3 + 4\text{NaCl} + \text{O} + 4\text{CO}_2$ ; 1 At. O : 4 At.  $\text{CO}_2$  = 1 Maass Sauerstoffgas : 8 M. kohlen-saurem Gas. — Bei zu starkem Glühen vereinigt sich das Sesquioxydul unter Austreibung von Kohlen-säure mit dem Alkali, und wird dadurch in Wasser mit gelber Farbe löslich.

Man löst die Salzmasse in kochendem Wasser, welches kein Iridium löst, wäscht das Sesquioxydul auf dem Filter mit Salmiak haltendem Wasser aus (mit reinem Wasser geht es als eine grünblaue trübe Flüssigkeit durchs Filter), und entfernt den Salmiak durch Erhitzen und das noch anhängende wenige Alkali durch eine Säure. **BERZELIUS.**

Zartes, blauschwarzes Pulver. **BERZELIUS.**

2Jr	198	89,19
30	24	10,81
Jr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	222	100,00

( $Jr_2O_3 = 2 \cdot 1288,499 + 300 = 2766,998$ . **BERZELIUS.**)

Hält Rothglühhitze ohne Zersetzung aus, zerfällt aber über dem Schmelzpunkte des Silbers in Metall und Sauerstoffgas. Wird durch Wasserstoffgas schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Wärmeentwicklung (sogar unter Erglühen, **WÖHLER**), zu Metall reducirt; dessgleichen unter lebhafter Verpuffung, wenn es mit brennbaren Körpern gemengt und erhitzt wird. **BERZELIUS.**

*Verbindungen.* — a. Mit Wasser. — *Iridsesquioxydul-Hydrat.* — Man fällt wässriges Anderthalb-Chloriridium oder seine Verbindung mit Chlorkalium oder Chlornatrium durch Kali oder Natron. Bisweilen entsteht jedoch, selbst beim Digeriren des Gemisches, aus einer unerklärten Ursache kein Niederschlag. — Der dunkelbraune voluminöse Niederschlag hält Alkali, was sich durch Wasser nicht entziehen lässt. — Auch das Zweifachchloriridkallium gibt beim Kochen mit wässrigem kohlensauren Kali oder Natron einen schwarzen Niederschlag, welcher alle Eigenschaften vom Iridsesquioxydul [-Hydrat?] hat, und sich in Salzsäure mit dunkelbrauner Farbe löst.

b. Mit Säuren zu *Iridsesquioxydul-Salzen.* — Das trockne Oxyd ist nicht in Säuren löslich, selbst nicht in glühendem zweifachschwefelsauren Kali; das Hydrat bildet mit ihnen dunkelbraune oder schmutzig purpurrothe Lösungen. Alkalien fällen sie dunkelbraun. **BERZELIUS.**

c. Mit Ammoniak, Kali und Natron.

C. *Iridoxyd.*  $JrO^2$ . — Nur in den Iridoxydsalzen bekannt, da es sich nicht durch ätzende und kohlensaure Alkalien, in welchen es löslich ist, niederschlagen lässt. Beim Kochen von Zweifachchloriridkallium mit kohlensaurem Kali oder Natron fällt nicht Oxyd, sondern schwarzes Sesquioxydul unter Aufbrausen nieder. **BERZELIUS.**

Die Iridoxydsalze entstehen aus den Salzen der niedrigeren Oxyde durch Kochen derselben an der Luft, oder mit Salpetersäure. Die trocknen Iridoxydsalze sind schwarz, von rothem Pulver; die wässrigen sind im concentrirten Zustande dunkelbraunroth und fast undurchsichtig, in sehr verdünntem rothgelb; sie färben große Wassermengen noch deutlich gelb. — Sie lassen beim Abdampfen und Glühen metallisches Iridium. Sie werden durch die folgenden Stoffe entfärbt oder bei größerer Concentration gelblich oder blassgrün, größtentheils, sofern sie durch dieselben zu Oxy-

dulsalzen reducirt werden, und wenig Chlor färbt sie hierauf grün, mehr Chlor violettroth. VAUQUELIN: Zink, Zinn, Eisen und die meisten Metalle, jedoch nicht Gold und Platin, fallen unter Entfärbung der Lösung einen Theil des Iridiums als schwarzes Pulver. TENNANT. — Hydrothion entfärbt zuerst, und fällt nach einiger Zeit braunes Schwefeliridium; eben so Hydrothionammoniak, dessen Ueberschuss den Niederschlag leicht wieder löst. H. ROSE. — Iodkalium wirkt entfärbend. H. ROSE. — Salzsäures Zinnoxidul entfärbt, TENNANT, und gibt einen blassbraunen Niederschlag, H. ROSE. — Eisenvitriol entfärbt, VAUQUELIN, und gibt einen schmutzig grünen Niederschlag, H. ROSE, einen weissen, FISCHER. — Salpetersäures Quecksilberoxydul erzeugt einen blassbraunen. H. ROSE. — Kleesäure entfärbt nach einiger Zeit, H. ROSE, Galläpfeltinctur oder Cyankalium sogleich, TENNANT; eben so Einfachcyaneisenkalium, H. ROSE (*Analyt. Chem.*). Dagegen ist nach FISCHER (*Schw.* 58, 117) Cyaneisennatrium und Gallussäure ohne Wirkung. — Ammoniak bewirkt unter Entfärbung einen braunschwarzen Niederschlag, doch bleibt ein Theil des Oxyds ohne Farbe gelöst. VAUQUELIN, H. ROSE. Nur TENNANT schreibt dem Gemisch eine purpurrothe Färbung zu. Die farblose Flüssigkeit bläut sich unter Absatz eines blauen Pulvers, wenn man das meiste überschüssige Ammoniak an der Luft verdunsten lässt, oder durch Einkochen verflüchtigt. H. ROSE. — Ueberschüssiges Kali gibt einen sehr geringen schwarzgrauen Niederschlag; die darüber stehende farblose oder sehr blassgrüne Flüssigkeit ändert beim Erhitzen wenig ihre Farbe; aber hierauf hingestellt, färbt sie sich von oben nach unten immer dunkler violettblau; dampft man sie dann ab, so gibt sie einen blauen Niederschlag, und endlich einen grünweissen trocknen Rückstand, welcher sich in Wasser unter Abscheidung eines blauen Pulvers zu einer farblosen Flüssigkeit löst. H. ROSE. [Wirkt das Kali und kohlensäure Kali reducirend durch die vom Filter aufgenommene organische Materie?] — Kohlensäures Ammoniak entfärbt die Lösung erst nach einiger Zeit, ohne Niederschlag. H. ROSE. — Einfachkohlensäures Kali gibt mit salzsäurem Iridoxyd einen starken hellrothbraunen Niederschlag, welcher sich aber allmählig wieder löst bis auf eine Spur eines schwarzbraunen Pulvers. Die so gebildete farblose Lösung färbt sich beim Stehen nicht blau; aber zur Trockne abgedampft und mit Wasser behandelt, gibt sie etwas blaues Pulver, und die Flüssigkeit bläut sich nach einiger Zeit. H. ROSE. — Zweifachkohlensäures Kali, so wie phosphorsaures Natron, entfärbt die Iridoxydsalze erst nach einiger Zeit, ohne Niederschlag. H. ROSE.

Durch Vermischung der Iridoxydsalze mit den Iridoxydulsalzen entstehen Uebergänge von Blau, Grün, Violett u. s. w. VAUQUELIN.

#### D. *Iridesquioxyd.* $\text{JrO}^3$ .

Nur in Verbindung mit Salzsäure oder mit Kali bekannt:



Wässriges Dreifachchloriridkalkium trübt sich nur schwach mit kohlensaurem Kali oder Natron, setzt aber bei der Digestion gallertartiges braungelbes oder grüngelbes Sesquioxhydhydrat ab, welches jedoch viel Kali hält. Das Filtrat behält etwas Sesquioxyd mit gelber Farbe gelöst. — Nach dem Trocknen erhitzt, wird das Hydrat unter plötzlichem Knistern und Entwicklung von Sauerstoffgas und Wasserdampf zersetzt, und aus der Retorte geschleudert. Es löst sich in noch feuchtem Zustande in erwärmter Salzsäure mit gelber Farbe. Diese Lösung färbt sich beim Eintrocknen roth und lässt Dreifachchloriridkalkium, welchem Weingeist keine Spur von freiem Dreifachchloririd zu entziehen vermag. BERZELIUS.

#### Iridium und Kohlenstoff.

**Kohlenstoff-Iridium.** — Ein zusammenhängendes Stück Iridium, in die Mitte einer Weingeistflamme gehalten, überzieht sich bald mit einer kohligen, abfärbenden, sanft anzuflühende Vegetation, welche sich bei geringem Erhitzen entzündet, dann von selbst zu glimmen fortfährt, und 80,2 Procent Iridium lässt. — Das Iridium, auf welchem sich diese kohlige Masse angesetzt hatte, ist dunkelgrau und ganz mit Kohle durchdrungen. — Irgend ein Oxyd des Iridiums, in Kohlenwasserstoffgas oder dem Dampf von Weingeist, Aether oder flüchtigem Oel erhitzt, wird unter Feuererscheinung zu Kohlenstoffiridium reducirt. BERZELIUS.

BERZELIUS.			
Jr	99	80,49	80,2
4C	24	19,51	19,8
JrC <sup>4</sup>	123	100,00	100,0

#### Iridium und Phosphor.

**Phosphor-Iridium.** — Iridium, in Phosphordampf geglüht, nimmt etwas Phosphor auf, und wird zu einer Masse vom Ansehen des Iridiums, welches beim Erhitzen an der Luft unter schwachem Verbrennen in ein Gemeng von Metall und phosphorsaurem Iridoxydul verwandelt wird. BERZELIUS.

#### Iridium und Schwefel.

**A. Einfach-Schwefeliridium.** — 1. Das Iridium, in Schwefeldampf geglüht, nimmt ihn unter schwacher Feuerentwicklung auf; doch bleibt ein Theil Iridium unverbunden. BERZELIUS. — 2. Man glüht eine höhere Schwefelungsstufe bei abgehaltener Luft. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 8, 277). — 3. Man fällt ein Iridoxydulsalz durch Hydrothion und wäscht mit Wasser, welches Salmiak oder eine Säure hält, da reines Wasser ein wenig löst. BERZELIUS. — Nach (2) grau, dem Bleiglanz ähnlich, schwarzblau, BÖTTGER; nach (3) dunkelgelbbraun, BERZELIUS. — Zersetzt sich nicht bei starkem Glühen in einem verschlossenen Gefäße; verwandelt sich beim Rösten unter Entwicklung schwefeliger Säure in ein dunkelbraunes basisch-schwefelsaures Salz. BERZELIUS. — (3) löst sich schon in kalter Salpetersäure unter Bildung von schwefelsaurem Oxydul oder Sesquioxydul, mit dunkelgrüner

oder brauner Farbe, wenn die Säure kalt, in unzureichender Menge, einwirkt, oder von schwefelsaurem Oxyd, mit pomeranzengelber Farbe, wenn sie überschüssig und vorzüglich, wenn sie heiß ist. Beigemengtes Schwefelplatin bleibt beim Einwirken der kalten Säure größtentheils ungelöst. **BERZELIUS.** — (2) löst sich nicht in Salpetersäure, und sehr wenig (nach **BÖTTGER** gar nicht) in Salpetersalzsäure. **BERZELIUS.** — (3) löst sich leichter, als Schwefelplatin, in wässrigem Schwefelkalium; hieraus durch Säuren gefällt, zeigt es sich etwas in reinem Wasser mit rothbrauner Farbe löslich. Daher färbt sich das zum Waschen des Niederschlages angewandte Wasser, setzt aber beim Verdunsten das meiste Schwefeliridium ab, in Folge der Concentration der noch darin enthaltenen Säure; nur wenn man Salpetersäure zur Fällung anwandte, scheidet sich beim Abdampfen kein Schwefeliridium ab, weil diese dasselbe zu schwefelsaurem Salz oxydirt. **BERZELIUS.**

**BÖTTGER (2).**

Jr	99	86,09	85,83
S	16	13,91	14,67
JrS	115	100,00	100,00

**B. Anderthalb-Schwefeliridium.** — Man fällt ein Sesquioxidsalz durch Hydrothion. — Der braunschwarze Niederschlag wird beim Trocknen nicht sauer, entwickelt aber darauf beim Erhitzen anfangs Wasser und schweflige Säure, was beweist, dass einige Oxydation eingetreten war, hierauf Schwefel, bis A bleibt. — Gegen Salpetersäure und Schwefelkalium verhält er sich wie A (3). Löst sich in Wasser ein wenig mit gelber Farbe. **BERZELIUS.**

2Jr	198	80,49
3S	48	19,51
Jr2S3	246	100,00

**C. Zweifach-Schwefeliridium.** — 1. Man glüht Irid-Salmiak mit gleich viel Schwefel. **VAUQUELIN.** — 2. Man glüht Iridpulver mit Schwefel und kohlensaurem Kali oder Natron und wäscht aus. **FELLENBERG (Pogg. 50, 66).** — 3. Man fällt wässriges Zweifachchloririd oder dessen Verbindung mit Chlorkalium durch Hydrothion. **BERZELIUS.** Man wäscht den Niederschlag schnell mit kochendem Wasser, trocknet ihn im Vacuum und erhitzt ihn in einem Strom von kohlensaurem Gas. **FELLENBERG.** — 4. Man verfährt mit Schwefelkohlenstoff, wie bei der Bereitung (3) des Zweifachschwefelplatins. **BÖTTGER.** Setzt die Lösung des Zweifachchloririds in Weingeist ein rothes Pulver von noch beigemengt gewesenen Zweifachchloriridkalium ab, so ist sie vor dem Zusatz des Schwefelkohlenstoffs zu filtriren. Das Gemisch gesteht schon in 4 Tagen zu einer festen schwarzen Gallerte, welche man, wie beim Platin, gut mit Weingeist und Wasser wäscht, wobei sich allerdings etwas auflöst. **BÖTTGER.**

Nach (1) schwarzes zusammenhängendes Pulver, **VAUQUELIN**; nach (3) dunkelgelbbraunes Pulver, **BERZELIUS**; nach (4) schwarz, mit einigen glänzenden Puncten, sandig anzufühlen, zwischen den Zähnen knirschend. **BÖTTGER.**

Das nach (1) erhaltene lässt beim Glühen an der Luft das Metall. VAUQUELIN. (3) verhält sich beim Trocknen an der Luft und nachherigem Glühen so wie gegen Salpetersäure, Wasser und Schwefelkalium wie B. BERZELIUS. (4) lässt bei heftigem Glühen an der Luft das Metall; es säuert sich nicht an der Luft; es löst sich völlig in Salpetersäure; es wird durch kochendes Ammoniak, Kali oder kohlensaures Natron nicht zersetzt. BÖTTGER. — (2 u. 3) wird in der Kälte durch Chlorgas nicht zersetzt; erst in einer zum Erweichen des Glases gehenden Hitze vollständig in Chlorschwefel und Chloriridium. Ein kleiner Theil des Chloriridiums ist sublimirt, um so mehr, je länger man Chlorgas darüber leitet; der größere bleibt am Zersetzungsorte. Die Menge des aus einer bestimmten Menge von Schwefeliridium erhaltenen Chloriridiums wechselt so, dass nach einem Versuch 81,06, nach einem andern 78,78 Metall darin enthalten sind. Nach ersterem Versuche wäre ein Chloriridium anzunehmen, welches auf 1 At. Chlor noch mehr als 1 At. Iridium hält. FELLEBERG. [Vielleicht zersetzte sich durch zu starke Hitze ein Theil des erzeugten Einfachchloriridiums, so dass sich Metall beimengte.]

		VAUQUELIN.		FELLEBERG.		BÖTTGER.
		(1)		(3)		(4)
Jr	99	75,57	75	75,02	74,81	
2S	32	24,43	25	24,08	25,19	
JrS <sub>2</sub>	131	100,00	100	100,00	100,00	

D. *Dreifach-Schwefeliridium*. — Durch Fällen des wässrigen Dreifachchloriridkaliums mittelst Hydrothions unter längerem Hinstellen in einer verschlossenen Flasche bei 60°. — Dunkelgelbbrauner Niederschlag, welcher sich beim Trocknen an der Luft und nachherigem Glühen, so wie gegen Salpetersäure, Wasser und Schwefelkalium wie B verhält. BERZELIUS.

Jr	99	67,35
3S	48	32,65
JrS <sub>3</sub>	147	100,00

E. *Schwefelsaures Iridoxydul*. — Die Lösung lässt beim Abdampfen eine glänzende braungrüne amorphe Masse, in Wasser mit dunkelgelbgrüner Farbe löslich. BERZELIUS.

F. *Salpetersaures Iridsesquioxydul*. — Löst man durch Hydrothion frischgefälltes Zweifach- oder Dreifach-Schwefelirid in einer unzureichenden Menge kalter Salpetersäure, so erhält man eine grünbraune oder rothbraune Lösung. BERZELIUS.

G. *Schwefelsaures Iridoxyd*. — Die Lösung des Zweifach- oder Dreifach-Schwefelirids in überschüssiger warmer Salpetersäure ist braungelb, und gibt beim Abdampfen einen gelben dicken Syrup. Bei Anwendung von concentrirter Salpetersäure bleibt das sich bildende schwefelsaure Iridoxyd größtentheils ungelöst, als eine braune amorphe Masse, welche sich dann nach dem Abgießen der Salpetersäure in Wasser mit braungelber Farbe löst. Die wässrige Lösung

wird durch Alkalien nicht gefällt. Auch in Weingeist leicht löslich. BERZELIUS. — Das getrocknete Salz verliert bei stärkerem Erhitzen Schwefelsäure und lässt ein braunes *basisches Salz*, dem beim Rösten von Schwefeliridium erhaltenen ähnlich. BERZELIUS.

## Iridium und Iod.

**Zweifach-Iodiridium.** — Wässriges Zweifachchloriridium liefert beim Kochen mit Iodkalium und Salzsäure  $\text{JrJ}_2$  als schwarzes Pulver, welches ungefähr beim Siedpunkte des Quecksilbers sein Iod verliert, und sich weder in Wasser, noch in Säuren löst. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 11, 62).

## Iridium und Chlor.

**A. Einfach-Chloriridium.** — a. *Unlösliches.* Man setzt Iridium in dem fein vertheilten Zustande, wie es durch Reduction des Doppeltchloriridkaliums mittelst Wasserstoffgases erhalten wird, bei anfangender Glühhitze einem Strome von Chlorgas aus. Das Iridium schwillt zu einem leichten, dunkelolivengrünen, stark abschmutzenden Pulver auf. Dieses, in einer Porcellanretorte heftig gegläht, entwickelt Chlorgas, sublimirt etwas Anderthalbchloriridium und Doppeltchloriridium, und lässt Metall. Auch das etwa beigemischte Chlorosmium sublimirt sich hierbei größtentheils. — Es löst sich nicht in Wasser; in kochender Salzsäure in sehr geringer Menge mit grünlicher Farbe; auch in Salpetersalzsäure ist es kaum löslich. BERZELIUS. Das durch Glühen von Zweifachschwefeliridium in Chlorgas erhaltene Einfachchloriridium ist krystallisch, olivengrün, etwas glänzend. Es tritt an Wasser eine kleine Menge eines löslichen Chloriridiums ab, mit gelber Färbung. Die hiervon befreite Verbindung wird beim Glühen in Wasserstoffgas unter Salzsäurebildung langsam reducirt, durch Glühen mit kohlensaurem Kali wird sie zersetzt unter Abscheidung von dunkelgrauem Oxyd. Aber sie bleibt unzersetzt unter wässrigem Hydrothionammoniak, so wie beim Kochen mit Salzsäure, Salpetersäure, Salpetersalzsäure, Vitriolöl, Kali oder kohlensaurem Kali. FELLENNBERG (*Pogg.* 50, 66).

b. *Lösliches.* — Man zersetzt a durch wässriges Kali, behandelt das abgeschiedene Oxydul mit Salzsäure, in deren Ueberschuss es sich zum Theil löst, und dampft das braungrün gelbe Filtrat ab, wobei es gelb wird, und am Glase das Einfachchloriridium als eine durchsichtige gelbe Masse zurücklässt, die sich, wenn sie nicht zu stark erhitzt wurde, in wenig kochendem Wasser völlig mit gelber Farbe löst, während bei starkem Wasserzusatz das meiste Chloriridium mit grünbrauner Farbe gefällt wird, wobei die Flüssigkeit gelbgrün bleibt. — Wahrscheinlich hält b etwas Salzsäure chemisch gebunden. BERZELIUS.

FELLENNBERG.			
Jr	99	73,66	73,78
Cl	35,4	26,34	26,22
JrCl	134,4	100,00	100,00

**B. Anderthalb-Chloriridium.** — 1. Sublimirt sich beim Erhitzen von reinem oder mit Salpeter gemengtem Iridium in Chlorgas oder beim Glühen des Einfachchlorids für sich. 2. Man glüht Iridium mit Salpeter, entzieht der Masse durch überschüssige erwärmte Salpetersäure das Kali (nebst wenig Iridium), und löst den Rückstand nach dem Auswaschen mit Wasser in Salzsäure, wobei sich Chlor entwickelt, und kein Zweifachchlorid bildet. Die dunkelgelbbraune Lösung gibt beim Abdampfen einen Syrup, dann eine schwarze amorphe Masse. — Das nach (1) erhaltene ist braungelb und amorph, und löst sich nicht in Wasser. Das nach (2) erhaltene ist schwarz, wird, wenn man es nicht zu stark erhitzte, an der Luft feucht und bildet mit Wasser eine je nach der Concentration rothbraune, dunkelgelbrothe, braungelbe oder gelbe Lösung. Bei Verunreinigung mit weniger Einfachchloriridium ist sie grün, mit mehr blau oder purpurfarben. So weit erhitzt, dass sich Salzsäure entwickelt, löst es sich nur theilweise in Wasser, unter Abscheidung eines braunen flockigen basischen Salzes. **BERZELIUS.**

2Jr	108	65,09
3Cl	106,2	84,91
Jr <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	804,2	100,00

**C. Zweifach-Chloriridium.** — 1. Man zersetzt in Wasser vertheilten Irid-Salmiak mittelst durchgeleiteten Chlorgases. **VAUQUELIN.** Hierbei hat man sich vor dem sich bildenden Chlorstickstoff zu hüten. **BERZELIUS.** — 2. Man digerirt gelinde wässriges Anderthalbchlorid mit Salpetersalzsäure. **BERZELIUS.** — 3. Man löst den nicht in Salpetersäure löslichen Rückstand von der Analyse des Osmiumiridiums in sehr concentrirter Salpetersalzsäure (III, 707, ganz zu Ende von Nr. 27 B). **BERZELIUS.** — Eine dieser Lösungen lässt beim Abdampfen bei höchstens 40° zur völligen Trockne unter Verflüchtigung des Wassers und der überschüssigen Säure und Bildung von wenig Anderthalbchloriridium das trockne Zweifachchloriridium als eine schwarze, an den Kanten mit dunkelrother Farbe durchscheinende, durch Risse in ein grobes Pulver zerfallene Masse. **BERZELIUS.** — **Thomson** (*Schr.* 47, 59) erhielt es in braunschwarzen, glänzenden Tetraedern von sehr bitterm und herbem Geschmack, welche beim Rothglühen 2,625 Proc. Wasser ausgaben, und nach heftigem Glühen bloß 44,26 Proc. Iridium liefen. — Es hält ziemlich starke Hitze ohne Zersetzung aus; entwickelt bei stärkerem Erhitzen in einer Retorte, sofern es etwas Wasser hartnäckig zurückhält, zuerst etwas Salzsäure, wobei Iridiumoxyd frei wird, und die Löslichkeit im Wasser verloren geht; darauf Chlor, wobei zuerst niedrigeres Chloriridium, dann Metall bleibt. **BERZELIUS.**

Jr	99	58,30
2Cl	70,8	41,70
JrCl <sub>2</sub>	169,8	100,00

**Wässriges Zweifachchloriridium** oder **salzsaures Iridoxyd**. — Die trockne Verbindung zerfließt an der Luft und löst sich leicht in Wasser. Freie Säure haltend erhält man die Lösung nach den 3 so eben beschriebenen Weisen. Die concentrirte Lösung ist ölig und fast schwarz und lässt das Licht an den Kanten mit gelbrother Farbe durchfallen; bei immer weiterer Verdünnung wird sie braunroth, rothgelb und endlich bei sehr viel Wasser gelb. Sie entwickelt beim Kochen Chlor durch Bildung von Anderthalbchloririd. Die weingeistige Lösung lässt beim Abdampfen, wobei sich ein ätherischer Geruch entwickelt, fast bloß Anderthalbchloririd.

**BERZELIUS**. — Die bis zur gelben Färbung verdünnte Lösung wird entfärbt durch Hydrothion, Ammoniak, Kali, Natron, Baryt, Kalk, Zinkvitriol, Eisenvitriol, Cyaneiseukalium und Gallussäure, auch in 24 Stunden durch Zink und Eisen; unter Erzeugung weniger gelber Flocken durch salzsaures Zinnoxidul; unter Erzeugung reichlicher pomeranzengelber durch salpetersaures Quecksilberoxydul. Ohne entfärbende Wirkung sind: Schwefel-, Salz-, Salpeter-, Klee-, Weis-, Citron- und Rasig-Säure, salzsaures Manganoxydul und schwefelsaures Eisenoxyd und Kupferoxyd. **THOMSON**.

Das **Zweifachchloriridium** verbindet sich mit basischen Chlormetallen, und löst sich leicht in Weingeist. **BERZELIUS**.

**D. Iridoxyd-Zweifachchloririd**. — Fällt beim Vermischen der wässrigen Lösung des Doppeltchloriridkaliums mit wenig salpetersaurem Quecksilberoxydul in gelbbraunen Flocken nieder, während in der Flüssigkeit Aetzsublimat bleibt. Bei einem größeren Verhältnisse von salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt ein hellgelbes Gemenge desselben mit Kalomel nieder, welches sich bei der Digestion mit der Flüssigkeit in Einfachchloriridium verwandelt, womit grüne Färbung des Niederschlags eintritt. **BERZELIUS**.

**E. Dreifach-Chloriridium**. — Bloß in Verbindung mit Chlorkalium bekannt.

Jr	99	49,24
SCI	106,2	51,76
JrCl <sup>3</sup>	205,2	100,00

Iridium und Stickstoff.

**A. Salpetersaures Iridoxydul**. — Das Oxydulhydrat gibt mit Salpetersäure eine schmutzig grüne Lösung, welche sich allmählig purpurn färbt. Dampft man sie aber dann bei gelinder Wärme zur Trockne ab, und löst wieder in Wasser, so erhält man wieder eine grüngelbe Flüssigkeit. **BERZELIUS**.

**B. Iridsesquioxidul-Ammoniak**. — Ammoniak fällt aus dem salzsauren Iridsesquioxidul ein braunes Hydrat, welches Ammoniak hält, und sich daher beim Erhitzen unter schwachem Verpuffen reducirt. **BERZELIUS**.

**C. Einfachchloririd-Ammoniak?** — Aus den Lösungen des mit Salmiak oder Chlorkalium verbundenen Einfachchloririds fällt Ammoniak ein hellgrüngraues Pulver. Dasselbe schmilzt etwas beim Erhitzen, entwickelt unter Aufblähen

erst Ammoniak, dann Salzsäure und Salmiak und lässt 36,5 Proc. Iridium; ist also wohl Einfachchloririd-Ammoniak. **BERZELIUS.** — Auch beim Uebergießen von gepulvertem Zweifachchloririd-Kalium mit Ammoniak bildet sich unter, von Stickgasentwicklung herrührendem, Aufbrausen eine braune Flüssigkeit und ein grauweißer Niederschlag. Die braune Flüssigkeit lässt beim Abdampfen und Wiederauflösen in sehr wenig Wasser noch etwas grauweißes Pulver und gibt eine gelbbraune Flüssigkeit, aus welcher Weingeist gelbbraunen Einfachchloririd-Salmiak fällt. — Der grauweiße Niederschlag ist nach dem Trocknen hellgrüngrau und zeigt die oben angeführten Verhältnisse des Einfachchloririd-Ammoniaks. **BERZELIUS.**

	<b>BERZELIUS.</b>		
NH <sup>3</sup>	17	11,33	
Jr	99	65,39	65,5
Cl	35,4	23,38	
<hr/>			
NH <sup>3</sup> , JrCl	151,4	100,00	

**D. Einfachchloririd-Salmiak oder Einfach-Chloririd-ammonium.** — NH<sup>4</sup>Cl, JrCl. — Wässriges Anderthalbchloririd, mit Salmiak gelinde erwärmt, zerfällt in niederfallenden Zweifachchloririd-Salmiak und in eine grüne Lösung von Einfachchloririd-Salmiak, bei deren Abdampfen eine grüne, in wässrigem Weingeist lösliche Krystallmasse bleibt. **BERZELIUS.**

**E. Anderthalbchloririd-Salmiak oder Anderthalb-Chloriridammonium.** — Vermischt man das Anderthalbchloriridium, in wenig Wasser gelöst, mit weniger Salmiak, als zu seiner völligen Umwandlung in das Chlorsalz nöthig ist, so bleibt bei freiwilligem Verdunsten eine braunschwarze, amorphe, an der Luft trocken bleibende Masse, in Wasser, nicht in Weingeist löslich, und aus der concentrirten wässrigen Lösung durch Weingeist einem Theil nach als braunes Pulver fällbar. — Bei überschüssigem Salmiak, und besonders beim Erwärmen des Gemisches färbt es sich schmutziggrün, und setzt Doppelchloririd-Salmiak ab, während Einfachchloririd-Salmiak gelöst bleibt. **BERZELIUS.**

**F. Zweifachchloririd-Salmiak oder Zweifach-Chloriridammonium.** — Iridsalmiak. — Wird aus der concentrirten wässrigen Lösung des Anderthalb- oder Zweifach-Chloririds, oder des Zweifachchloriridnatriums durch Salmiak als dunkelkirschrothes Pulver gefällt. — *Darstellung* (III, 703, Nr. 24). — Kleine rothschwarze Oktaeder von dunkelrothem Pulver, isomorph mit dem Platinsalmiak. — Lässt beim Glühen 45 Proc. graues schwammiges Irid. **VAUQUELIN.** Wird, in Wasser vertheilt, durch Chlorgas unter Entwicklung von Stickgas und Bildung von Salzsäure in salzsaures Iridoxyd mit überschüssiger Säure verwandelt. **DESCOTILS.** — 1 Th. des Salzes löst sich in 20 Th. kaltem Wasser mit dunkelbraunrother Farbe; aber noch 40000 Th. Wasser färbt es merklich gelb. **VAUQUELIN.** Die wässrige Lösung, mit Ammoniak übersättigt, gibt ein blassgelbes Gemisch, welches im Lichte wasserhell wird und sich dann purpura, dann violett, und endlich schön blau färbt. **VAUQUELIN.**

Aus einem wässrigen Gemisch von salzsaurem Platinoxyd und salzsaurem Iridoxyd fällt Salmiak ein Gemisch von Platinsalmiak und Iridsal-

miak, und schon eine kleine Menge des letzteren ertheilt ersterem eine ziegelrothe Farbe. *DASCOTILS.* Ein Irid-reicheres Gemisch der Art aus der Petersburger Platinmanufactur findet sich auf der folgenden Tabelle von *HERMANN (Pogg. 37, 408)* untersucht.

Iridsalmiak.	VAU- QUELIN.		Platin-Irid-Salmiak.		HER- MANN.
	Krystallisirt.				
$\text{NH}^+\text{Cl}$	58,4	23,92	$4\text{NH}^+\text{Cl}$	218,6	23,92
			Pt	99	11,09
Jr	99	44,86	45	3 Jr	297
				Pd	83,27
2Cl	70,8	31,72	8Cl	288,2	31,72
$\text{NH}^+\text{Cl}, \text{JrCl}_2$	223,2	100,00		892,8	100,00

## Iridium und Kalium.

**A. Iridoxydul-Kali.** — Beim Kochen von Einfachchloriridium mit wässrigem Kali bleibt etwas vom erzeugten Oxydul im überschüssigen Kali gelöst. Das Filtrat färbt sich durch höhere Oxydation allmählig purpurroth, dann dunkelblau. Auch beim Fällen des wässrigen Einfachchloriridkalis durch kohlen-saures Kali bleibt etwas Oxydulhydrat im überschüssigen Alkali mit gelbgrüner Farbe gelöst. **BERZELIUS.**

Glüht man Iridium mit Kalihydrat oder Salpeter, so oxydirt es sich auf Kosten der Luft oder der Salpetersäure, und bildet einen blanschwarzen Staub, welcher sich zum Theil durch überschüssiges Kali in Wasser mit schön blauer Farbe löst, während ein Theil, wahrscheinlich mit überwiegendem Iridoxyd, zurückbleibt, der sich aber in Salzsäure mit blauer Farbe löst. — Hatte sich das Metall beim Glühen stärker oxydirt, so erscheint die Lösung des schwarzen Pulvers in Wasser purpurfarben. **VAUQUELIN.**

**B. Iridoesquioxdul-Kali.** — 1. Fällt man salzsaures Sesquioxdul durch Kali, so hält das niederfallende dunkelbraune Hydrat immer etwas Kali s. Iridoesquioxdulhydrat (III, 804). — 2. Durch Weisglühen des Iridiums mit Salpeter erhält man die Verbindung am besten. Sie löst sich in wenig lauwarmem Wasser mit gelbbrauner Farbe; aber beim Verdünnen mit Wasser setzt die Lösung nach einiger Zeit viel Oxyd ab, beim Kochen sogleich. Beim Filtriren färbt sie das Papier grünlich und verstopft es durch gebildetes Oxydulhydrat. — 3. Glüht man fein vertheiltes Iridium mit Kalihydrat und entweder mit Salpeter oder in Berührung mit Luft, so entsteht eine dunkelgelbbraune Verbindung, theilweise in Wasser löslich. —  $\alpha$ . Der nicht gelöste Theil besteht aus viel Sesquioxdul und wenig Kali, und hält Iridium und Iridoxydul beigemengt, die beim Auflösen des Sesquioxduls in Säuren zurückbleiben. —  $\beta$ . Die Lösung ist tief braungelb; sie enthält verhältnissweise mehr Kali; sie setzt bei unbedeutenden reducirenden Einflüssen Oxydul [Hydrat] ab, desto leichter, je verdünnter die Flüssigkeit. — 4. Schmelzt man Iridoxyd mit kohlen-saurem Kali bei sehr starker Hitze im offenen Platin- oder Silber-Tiegel, so erhält man unter Austreibung der Kohlensäure gelbes oder braungelbes Sesquioxdul-Kali. Nimmt man die Masse trocken aus dem Tiegel, so er-



scheint dieser blank; löst man sie aber im Tiegel in heissem Wasser auf, so bedeckt sich das Platin oder Silber mit einer dunkeln grünbraunen Oxydhaut. — 4. Auch beim Glühen des Zweifachchloriridkaliums mit kohlen saurem Kali bis zur völligen Zersetzung bleibt eine Masse, aus welcher Wasser Sesquioxydalkali mit gelber Farbe aufnimmt. BERZELIUS. — Das Sesquioxydalkali, mit kohlen saurem Kali gelinde geglüht, geht keine Verbindung ein. BERZELIUS.

C. *Schwefel-Iridkalium*. — Iridstaub, mit kohlen saurem Kali und Schwefel einige Zeit in glühendem Fluss erhalten, gibt nach dem Erkalten mit Wasser, unter Ausscheidung von Einfachschwefeliridium (Zweifachschwefeliridium, FELLENBERG), eine grüne Lösung, aus welcher Säuren Schwefeliridium fallen. BERZELIUS.

D. *Einfach-Chloriridkalium*. —  $KCl, IrCl$ . — 1. Man dampft die Lösung des Einfachchloriridiums in Salzsäure mit Chlorkalium ab. — 2. Man fügt zu einer Lösung des Anderthalbchloriridiums in Weingeist Chlorkalium, und destillirt den Weingeist ab. Hierbei fällt unter Abscheidung von etwas metallischem Iridium ein Theil des Einfachchloriridkaliums nieder; der andere bleibt mit grünbrauner Farbe gelöst, und gibt beim Abdampfen undeutliche Krystalle, welche in feuchtem Zustande dunkelgrün, nach dem Trocknen gelbgrün erscheinen. Das Salz löst sich nicht in Weingeist, der es jedoch aus der wässrigen Lösung nicht vollständig fällt. BERZELIUS.

E. *Anderthalb-Chloriridkalium*. — 1. Man versetzt die wässrige Lösung des Anderthalbchloriridiums mit weniger Chlorkalium, als zu seiner völligen Umwandlung in das Chlorsalz erforderlich ist, und lässt bei gewöhnlicher Temperatur oder in sehr gelinder Wärme verdunsten. Bei Ueberschuss von Chlorkalium und beim Erwärmen färbt sich das Gemisch schmutzgrün, und setzt Zweifachchloriridkalium ab, während Einfachchloriridkalium gelöst bleibt. — 2. Man erhitzt ein Gemenge von Zweifachchloriridkalium und fein vertheiltem Iridium in einer Glasretorte bis zum Glühen, zieht die nicht geschmolzene Masse mit Wasser aus, dampft die Lösung ab, wo etwas unzersetztes Zweifachchloriridkalium anschießt, und dampft die abgegossene Flüssigkeit weiter ab. — Braunschwarz (wenn Einfachchloriridkalium beigemengt ist, ins Grüne); amorph; luftbeständig; leicht in Wasser mit dunkelbrauner Farbe, nicht in Weingeist löslich, welcher aus der concentrirten wässrigen Lösung einen Theil des Salzes als braunes Pulver fällt, daher sich das Salz durch Fällen mit Weingeist reinigen lässt. BERZELIUS. — Beim Abdampfen der wässrigen Lösung zur Trockne erhält man bisweilen ein Gemenge von Zweifachchloriridkalium und einem dunkelblauen oder dunkelgrünen Chlorsalze, welches, als leichter löslich, durch wenig Wasser ausgezogen werden kann, und aus welchem Kali das blaue Oxyd fällt. Hatte man vorher Chlorkalium zugefügt, so ist die über dem Zweifachchloriridkalium stehende Flüssigkeit blau oder violett (bei Eisengehalt grün); aber sie setzt bald Einfachchloriridkalium ab, während Anderthalbchloriridkalium mit gelbbrauner Farbe gelöst bleibt. BERZELIUS.

	Bei 100° getrocknet.		BERZELIUS.
2 KCl	149,2	32,91	32,00
2 Ir	198	43,67	43,91
3 Cl	106,2	23,42	24,09
2 KCl, Ir <sup>2</sup> Cl <sup>3</sup>	453,4	100,00	100,00

**F. Zweifach-Chloriridkalium.** — 1. Man leitet über ein schwachglühendes inniges Gemenge von fein vertheiltem Iridium und Chlorkalium Chlorgas, löst die ungeschmolzene, schwarzbraune Masse in heissem Wasser, filtrirt die Lösung vom unveränderten Iridium ab, dampft sie (um etwa vorhandenes Anderthalbchloriridkalium mit mehr Chlor zu versehen) mit Salpetersalzsäure zur Trockne ab, zieht das überschüssige Chlorkalium durch kleine Mengen von kaltem Wasser aus, löst den Rückstand in kochendem Wasser, und dampft die Lösung unter Zusatz von wenig Salpetersalzsäure zur Krystallisation ab. Auch kann man aus der schwarzbraunen Masse zuerst durch kaltes Wasser das freie Chlorkalium ausziehen, dann durch kochendes das Chlorsalz. **BERZELIUS.** — 2. Man fügt Chlorkalium zu wässrigem Zweifachchloriridium. **VAUQUELIN.** — Wird gelegentlich erhalten bei der Analyse des Platinerses (III, 707, Nr. 27). — Kleine glänzende rothschwarze reguläre Oktaeder von dunkelrothem Pulver. **VAUQUELIN.** — Verknistert in der Hitze. **VAUQUELIN.** Zersetzt sich nicht bei gelindem Rothglühen, wird bei stärkerem in Anderthalbchloriridkalium verwandelt, **BERZELIUS**, und lässt bei noch stärkerem Glühen Irid mit Chlorkalium, **VAUQUELIN.** Glüht man heftig, bis zur Verdampfung des Chlorkalliums, so bleibt das Iridium als ein aus metallglänzenden Schuppen bestehendes Skelett. **WÖHLER (Pogg. 31, 167).** — Wird beim Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas unter Verlust von 29 Proc. Chlor in ein Gemeng von Iridium und Chlorkalium verwandelt. **BERZELIUS.** Zeigt gegen überschüssiges wässriges Kali dasselbe Verhalten, wie Iridsalmiak gegen überschüssiges Ammoniak. **VAUQUELIN.** — Löst sich langsam in kaltem Wasser, in 15 Th. kochendem, woraus beim Erkalten nur  $\frac{1}{3}$  anschießt. **VAUQUELIN (Ann. Chim. 88, 234; 90, 260).** Löst sich in gepulvertem Zustande schnell in reinem kochenden Wasser zu einer tiefrothen, in dünnen Schichten gelben Flüssigkeit; löst sich nicht in mit Chlorkalium und andern Salzen gesättigtem Wasser und in Weingeist, und wird daher aus der wässrigen Lösung durch Weingeist, besonders wenn er Chlorkalium gelöst enthält, vollständig als dunkelrothes Pulver gefällt. **BERZELIUS,**

KCl	74,6	30,52	
Ir	99	40,51	37
2 Cl	70,8	28,97	
KCl, IrCl <sup>3</sup>	244,4	100,00	

Dieses Iridsalz krystallisirt mit dem entsprechenden, ihm isomorphen Platinsalze nach wechselnden Verhältnissen zusammen. Eine Verbindung der Art, von **HERMANN (Pogg. 37, 408)** untersucht, hielt 8 Proc. (1 At.) Irid auf 53 Proc. (4 At.) Platin.

**G. Dreifach-Chloriridkalium.** — Wenn man das mit Salpeter geglühte, möglichst reine Osmiumiridium (III, 706,

Nr. 23) mit Salpetersalzsäure destillirt, den Rückstand in der Retorte in Wasser löst, und das Filtrat zur Trockne abdampft, dann hintereinander mit kleinen Mengen Wasser auszieht, so erscheint die erste Lösung schwach gefärbt, und enthält fast bloß Chlorkalium; die folgenden Lösungen erscheinen dunkel rosenroth, wegen Gehaltes an Dreifachchloriridkalium, und die letzten gelb durch Auflösung des Zweifachchloriridkaliums, welches am meisten beträgt. Man dampft die rothen Lösungen für sich ab, befreit den gepulverten Rückstand durch Weingeist von 0,84 spec. Gewicht, der sich nur schwach röthet, vom überschüssigen Chlorkalium, löst das rückständige braune Pulver in Wasser, und lässt die rosenrothe Lösung freiwillig verdunsten, wo die Verbindung krystallisirt. Man erhält dieselbe nicht, wenn man die wässrige Lösung von Zweifachchloriridkalium mit Chlorgas sättigt, oder sie mit Salpetersalzsäure oder chloresurem Kali und Salzsäure abdampft. — Bei auffallendem Lichte braune, bei durchfallendem rubinrothe rhombische Säulen, mit 2 Flächen zugeschärft, dem Anderthalbchlorrhodiumkalium täuschend ähnlich. Zerfällt, nach völligem Trocknen in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, in 24,17 Proc. Chlor, die als Salzsäure entweichen, 23,92 Iridium und 51,91 Chlorkalium. Seine rosenrothe wässrige Lösung setzt bei wiederholtem Abdampfen Einfachchloriridium als ein grünes Pulver ab; Weingeist schlägt die Verbindung aus der wässrigen Lösung als blass rosenrothes Pulver nieder, wobei ein wenig mit blassrother Farbe gelöst, und nach dem Abdestilliren des Weingeistes unverändert zurück bleibt; Hydrothion fällt die wässrige Lösung nicht sogleich, sondern erst bei der Digestion in verstopfter Flasche bei 60°, und auch da nur unvollständig. BERZELIUS.

			BERZELIUS.
3 KCl	228,8	52,17	51,91
Ir	99	23,08	23,92
3 Cl	106,3	24,75	24,17
3 KCl, IrCl <sub>3</sub>	429	100,00	100,00

#### Iridium und Natrium.

A. *Einfach-Chloriridnatrium*. — NaCl, IrCl. — 1. Man mischt in Salzsäure gelöstes Einfachchloririd mit Kochsalz. — 2. Man fügt zur heißen concentrirten Lösung des Anderthalbchloriridnatriums Salmiak. Dieser fällt Zweifachchloririd-Salmiak, während Einfachchloriridnatrium in der Lösung bleibt. Diese ist grün, und lässt beim Verdunsten eine grüne, zerfließliche, in Weingeist lösliche Salzmasse. BERZELIUS.

B. *Anderthalb-Chloriridnatrium*. — Das in Wasser gelöste Anderthalbchloriridium wird beim Abdampfen auch mit überschüssigem Kochsalz nicht zersetzt (wie mit Chlorkalium), sondern gibt damit ein kohlschwarzes, in der Hitze schmelzendes, an der Luft zerfließliches Salz, das sich leicht in Wasser und Weingeist mit einer dem mit Wasser verdünnten venösen Blute ähnlichen Farbe löst.

**C. Zibetfack-Chloriridiumnatrium.** — Wird wie das Kaliumsalz nach (1) erhalten, durch Glühen von mit Kochsalz gemengtem Iridium in Chlorgas u. s. w. — Schwarze Tafeln und 4seitige mit 2 Flächen zugestohrte Säulen, mit dem entsprechenden Platinsalze isomorph, welche beim Erhitzen das trockne Salz als ein braungraues Pulver lassen. Leicht in Wasser löslich. Salmiak fällt aus der Lösung Iridsalmiak. **BERZELIUS.**

	Trocken.			Krystallisirt.	
NaCl	58,6	25,68	NaCl	58,6	20,75
Ir	99	48,84	IrCl <sup>3</sup>	169,8	60,13
2Cl	70,8	31,00	6HO	54	19,12
NaCl, IrCl <sup>3</sup>	228,4	100,00	+6Aq	282,4	100,00

#### Iridium und Baryum.

Fällt man schwefelsaures Iridoxyd durch salzsauren Baryt, so reißt der schwefelsaure Baryt viel Iridoxyd, fest gebunden, unter rostgelber Färbung mit sich nieder. **BERZELIUS.**

#### Iridium und Calcium.

Aus der salzsauren Lösung des blauen Oxyds in einer Säure fällt Kalkmilch eine blaue Verbindung des Oxyds mit Kalk. **VAUQUELIN.**

#### Iridium und Aluminium.

Ein wässriges Gemisch eines blauen Iridsalzes und des Alauns, durch Ammoniak oder Kali gefällt, gibt einen blauen Niederschlag, in überschüssigem Alkali schwieriger löslich, als das reine blaue Oxyd. **VAUQUELIN.**

#### Iridium und Chrom.

Chromsaures Kali fällt aus salzsaurem Iridoxyd ein olivengrünes Pulver. **MOSER.**

#### Iridium und Arsen.

Arsensaures Kali gibt nur beim Erwärmen mit salzsaurem Iridoxyd einen braunen Niederschlag. **THOMSON.**

#### Iridium und Zinn.

**Iridium-Zinn.** — 1 Th. Iridium vereinigt sich mit 4 Zinn erst in heftiger Rothglühhitze zu einem mattweißen, leicht krystallisirbaren, harten, malleablen Gemisch. **VAUQUELIN.**

#### Iridium und Blei.

**Iridium-Blei.** — 1 Th. Iridium gibt mit 8 Blei bei heftigem Rothglühen eine Legirung, welche ductil, aber viel härter und weißer als Blei ist, aus welcher die Salpetersäure das Blei aufnimmt, indem das Iridium als ein schwarzes Pulver zurückbleibt, **VAUQUELIN**, und welche auch beim Kupelliren das Iridium als ein schwarzes, zartes Pulver zurückläßt. **TENNANT.**

#### Iridium und Kupfer.

**Iridium-Kupfer.** — 1 Th. Iridium verbindet sich in der Weißglühhitze mit 4 Kupfer zu einem ductilen, blassrothen Gemisch, das viel härter als Kupfer ist, und sich gegen die Salpetersäure der Bleilegirung ähnlich verhält. **VAUQUELIN.**

Gmelin, Chemie B. III.

## Iridium und Quecksilber.

**Irid-Amalgam.** — Natriumamalgam liefert mit der gesättigten wässrigen Lösung des Zweifachchloriridnatriums unter heftiger Entwicklung von Wasserstoffgas und Abscheidung grauschwarzer Flocken ein ziemlich dickflüssiges Amalgam. Dieses lässt nach heftigem Glühen ein schwarzes Pulver, dem durch kochende Salpetersäure noch etwas Quecksilber entzogen werden kann, worauf reines, in kochender Salpetersalzsäure lösliches Iridium bleibt. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 17, 352).

## Iridium und Silber.

**Iridium-Silber.** — 1 Th. Iridium vereinigt sich nur unvollständig mit 2 Silber. VAUQUELIN. Auch TENNANT erhielt eine dehnbare Legirung, welche nur ein Gemenge zu sein schien.

## Iridium und Gold.

**Iridium-Gold.** — Dehnbare Verbindung, deren Farbe von der des Goldes nicht sehr abweicht; beim Behandeln mit Salpetersalzsäure bleibt das Iridium als ein schwarzes Pulver zurück. TENNANT.

## Iridium und Platin.

**Iridium-Platin.** — Gleiche Theile geben ein sprödes, aber schweißbares Gemisch. BERZELIUS. — Das Gemisch aus 1 Th. Iridium und 10 Th. Platin, im Knallgasgebläse zusammengeschmolzen, ist sehr hämmerbar, lässt sich härten, läuft nicht an, und dient auf Kupfer zu Metallsiegeln. GAUDIN (*J. pr. Chem.* 16, 55). — Das Gemisch von Platin mit einigen Procenten Iridium ist ductil, viel härter als reines Platin, und widersteht mehr als dieses der Wirkung des Feuers und der Reagentien. BERZELIUS.

a. *Natürliches Iridiumplatin*; sogen. *Gediegen-Iridium* vom Ural. — Cubooktaeder, von 21,65 bis 22,65 bis 23,8 spec. Gew. G. ROSE (*Pogg.* 34, 377). vgl. BREITHAUPF (*Schw.* 69, 96).

b. Ein für Osmiumiridium ausgegebenes Mineral aus Brasilien. Weiße runde Körner von 16,94 spec. Gew. SVANBERG (*Jahresber.* 15, 205).

## SVANBERG.

	a	b
Pt	19,64	55,44
Pd	0,90	0,49
Rh		6,86
Ir	76,95	27,79
Os		Spur
Fe		4,14
Cu	1,76	3,30
	99,16	98,02

## Fernere Verbindung des Iridiums.

## Mit Osmium.

## DREI UND VIERZIGSTES CAPITEL.

## O S M I U M.

*Literatur und Geschichte s. bei Iridium.*

*Vorkommen.* Wie bei Iridium, mit Ausnahme des Vorkommens (3).

*Darstellung.* vgl. die Analyse des Platinerzes (III, 703—704, Nr. 18—26; — III, 706—708, Nr. 23—28; — III, 709—710, Nr. 23—28; — III, 710, Nr. 2; — III, 712, Nr. 1—5; — III, 713, Nr. 1—6; — III, 714, oben). — 1. Man erhitzt Aenderthalbchlorosmium-Salmiak, dem, um das Aufschwellen zu verhüten, wenigstens  $\frac{1}{4}$  Salmiak beigelegt ist, in einer Retorte bis zum Glühen des Bodens, bis keine Salzsäure mehr übergeht. (III, 707, Nr. 28,  $\beta$ .) BERZELIUS. — 2. Man lässt erwärmte Osmiumsäure in einem Strom von Wasserstoffgas verdunsten und leitet das Gasgemenge durch eine Röhre, welche an einer, 1 Zoll langen, Stelle glühend erhalten wird; hier setzt sich das Osmium als ein compacter Ring ab. BERZELIUS. — 3. Man fällt mit Salzsäure versetzte wässrige Osmiumsäure durch Quecksilber, und erhitzt den Niederschlag in einem Strom von Wasserstoffgas (III, 707, Nr. 28,  $\alpha$ ). BERZELIUS. — 4. Man fällt sie mit Zink (III, 704, Nr. 26). VAUQUELIN.

*Eigenschaften.* Nach (1) lose zusammenhängende, poröse, blaugrauweisse, stark metallglänzende Masse. — Nach (2) dichte Masse, in dünnen Blättchen ein wenig elastisch-biegsam; vom Glanze des Osmiumiridiums und ungefähr 10,0 spec. Gew. Aber in völlig dichtem Zustande würde es wahrscheinlich viel schwerer sein; s. Osmium-Iridium. — Nach (3) schwarzes Pulver, welches beim Druck Metallglanz annimmt, von ungefähr 7,0 spec. Gew. BERZELIUS. — Nach (4) schwarzes Pulver, unter dem Polirstahl Metallglanz mit kupferrother Farbe erhaltend. VAUQUELIN. — Schmilzt und verdampft nicht, in der Höhlung einer Kohle bis zum Weissglühen erhitzt. TENNANT.

*Verbindungen des Osmiums.*

Man erkennt die meisten Verbindungen des Osmiums daran, dass sie, mit wenig kohlensaurem Natron auf Platinblech vor dem Löthrohr geglüht, Osmiumsäure entwickeln, welche durch den Geruch bemerkt wird, und welche die Weingelbstflamme leuchtend macht. BERZELIUS.

## O s m i u m u n d S a u e r s t o f f.

A. *Osmiumoxydul.* OsO.

Wird durch gelindes Glühen des Osmiumoxydulhydrats in einem verschlossenen Gefässe erhalten. BERZELIUS.

Os	99	22,52
O	8	7,48
OsO	107	100,00

(OsO = 1244,487 + 100 = 1344,487. BERZELIUS.)

*Osmiumoxydulhydrat.* — Die wässrige Lösung des Einfachchlorosmiumkaliums, mit Kali gemischt, trübt sich erst allmählig, und setzt in einigen Stunden grünschwarzes Oxydul-

hydrat ab, welches jedoch, nicht durch Wasser zu entziehendes, Kali enthält. Das Filtrat behält etwas Oxydul mit grüngelber Farbe gelöst. Das Hydrat, in verschlossenen Gefässen bis zum anfangenden Glühen erhitzt, entwickelt sein Wasser, ohne alle Osmiumsäure; es verpufft beim Erhitzen mit brennbaren Körpern unter Reduction des Osmiums. In Wasserstoffgas liefert es bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung Wasser und Osmium. **BERZELIUS.**

**Osmiumoxydulsalze.** Das Hydrat löst sich in Säuren langsam, aber vollständig, mit schwarzgrüner Farbe. **BERZELIUS.**

### B. Osmiumsesquioxydul? $Os^2O^3$ .

Nicht für sich bekannt.

2Os	198	89,19
3O	24	10,81
<hr/>		
$Os^2O^3$	222	100,00

$$(Os^2O^3 = 2.1244,487 + 300 = 2788,973. \text{ BERZELIUS.})$$

Die Lösung des Osmiumsesquioxydul-Ammoniak in Säuren ist gelbbraun, und bei grösserer Sättigung schwarzbraun. — Versetzt man die wässrige Lösung des Aenderthalbchlorosmiumkaliums mit Kali, so wird sie schön purpurbraun; bei der Digestion lässt sie Oxydulhydrat fallen, während Osmiumsesquioxyd mit rosenrother Farbe gelöst bleibt. **BERZELIUS.**

**Blaues Osmiumoxyd.** — Osmium, in einer lufthaltenden Retorte geglüht, liefert zuerst ein weisses Sublimat von Osmiumsäure, hierauf ein blaues, bei durchfallendem Lichte grünes. **VAUQUELIN.** Auch beim Erhitzen des Platinerzes in einer Retorte erhält man dieses blaue, nicht im Wasser lösliche Sublimat. **DECOUVS.** — Galläpfeltinctur gibt mit wässriger Osmiumsäure eine blaue Flüssigkeit. **TENNANT.** — Schweflige Säure bildet mit wässriger Osmiumsäure eine blaue Flüssigkeit, welche als schwefelsaures blaues Osmiumoxyd zu betrachten ist. Vielleicht ist dieses blaue Oxyd ein Gemisch von Oxydul und Sesquioxydul, oder von Oxydul und Oxyd. **BERZELIUS.**

### C. Osmiumoxyd. $OsO^2$ .

**Darstellung.** 1. Man erhitzt Doppeltchlorosmiumkalium mit trockenem kohlen sauren Natron in einer Retorte nicht ganz bis zum Glühen, bis die Entwicklung von Kohlensäure aufhört (mit welcher sich etwas, durch die Luft im Apparat erzeugte, Osmiumsäure verflüchtigt), und zieht den Rückstand mit Wasser und Salzsäure aus, wo das reine Oxyd bleibt. — 2. Man erhitzt das getrocknete Oxydhydrat in einem Strom von kohlen saurem Gas, wobei nach dem Wasser etwas Osmiumsäure entweicht. **BERZELIUS.**

**Schwarzes Pulver.** — Hält bei abgehaltener Luft Rothglühhitze ohne Zersetzung aus. Wird durch Wasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur reducirt. Verpufft beim Erhitzen mit brennbaren Körpern. **BERZELIUS.**

Os	99	86,09
2O	16	13,91
<hr/>		
$OsO^2$	115	100,00

$$(OsO^2 = 1244,487 + 300 = 1444,487. \text{ BERZELIUS.})$$

**Osmiumoxyd-Hydrat.** — Man vermischt die gesättigte wässrige Lösung des Doppeltchlorosmiumkaliums mit etwas kohlen-saurem Kali oder Natron; das Gemisch erscheint im Anfang unverändert, wird aber allmählig schwarz getrübt, und setzt schwarzes Oxydhydrat ab, welches durch verdünnte Salzsäure vom anhängenden Kali zu befreien ist. — Das Filtrat ist blassgelb. — Bei zu viel kohlen-saurem Alkali bleibt das meiste Oxyd mit dunkelbrauner Farbe gelöst, scheidet sich aber langsam beim Hin-stellen, sogleich beim Kochen, fast vollständig ab. **BERZELIUS.**

**Osmiumoxydsalze.** — Das Osmiumoxyd und sein Hydrat lösen sich nicht in Säuren; nur Salzsäure färbt sich bei langer Einwirkung gelb. Die auf andere Weisen erhaltenen Osmium-oxydsalze sind braungelb.

### D. Osmiums sesquioxyd? $\text{OsO}_3$ .

Dieses nimmt **BERZELIUS** in der rosenrothen alkalischen Flüssigkeit an (III, 820), die bei der Digestion des mit Kali versetzten wässrigen Aetherhalbchlorosmiumkaliums unter Fällung von Oxydul entsteht.

### E. Osmiumsäure. $\text{OsO}_4$ .

**Osmiumbixyd, flüchtiges Osmiumoxyd.** — **Bildung.** 1. Das Osmium oxydirt sich an der Luft weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei  $100^\circ$ , dagegen leicht bei stärkerem Erhitzen; in fein vertheiltem Zustande, wie es durch Reduction mittelst Quecksilbers oder der Ameisensäure erhalten wird, lässt es sich entzünden, und fährt dann fort zu glimmen; das dichtere hört auf zu brennen, wenn es aus dem Feuer genommen wird. Die niederen Oxyde des Osmiums, an der Luft erhitzt, verflüchtigen sich als Osmiumsäure. **BERZELIUS.** — 2. Das heftig geglühte Osmium ist in Salpetersäure, Salpetersalzsäure und andern Säuren unlöslich, und das minder stark geglühte löst sich in mäßig starker Salpetersäure langsam als Osmiumsäure auf, die bei der Destillation übergeht; noch leichter löst es sich in Salpetersalzssäure, und noch leichter in erwärmter concentrirter Salpetersäure. Auch entsteht Osmiumsäure, wenn man die niederen Osmiumoxyde oder die Verbindungen des Chlorosmiums mit andern Chlor-metallen mit Salpetersäure erwärmt; dessgl. wenn man mit Chlorgas gemengten Chlorosmiumdampf in Kalkmilch leitet. **BERZELIUS.** — 3. Beim Glühen des Osmiums mit Kalihydrat bei Luftzutritt oder bei Zusatz von Salpeter.

**Darstellung.** 1. Man leitet über Osmium, welches in der ersten kuglichen Erweiterung einer Glasröhre bis zum Glühen erhitzt ist, langsam Sauerstoffgas. Die meiste Osmiumsäure setzt sich in der daneben befindlichen zweiten erkälteten Kugel ab; 2 bis 3 Procent gehen mit dem Sauerstoffgas weiter, welches man daher durch wässriges Ammoniak oder Kali leitet. **BERZELIUS.** — 2. Nach **WÖHLER** (III, 712, Nr. 3). — 3. Man bringt das innige Gemenge von 3 Th. Osmiumiridium und 1 Th. Salpeter im irdenen Tiegel zum starken Rothglühen, bis die Masse teigig wird und Dämpfe



von Osmiumsäure entwickelt, löst sie nach dem Erkalten in möglichst wenig Wasser, versetzt die Lösung in einer Retorte mit so viel Schwefelsäure (aus gleichen Theilen Vitriolöl und Wasser erhalten) als zur Sättigung des Kali's nöthig ist, und destillirt rasch, so lange noch Osmiumsäure übergeht. Diese überzieht die Vorlage mit einer weissen Blüte, und schmilzt dann unter der wässrigen Flüssigkeit in Tropfen zusammen. WOLLASTON (Schw. 57, 82; auch Pogg. 16, 167).

**Eigenschaften.** Sublimirt sich in farblosen, durchsichtigen, glänzenden Nadeln; erstarrt nach dem Schmelzen zu einer weissen, durchscheinenden krystallischen Masse, welche sich bei der Temperatur der Hand wie Wachs biegen lässt. VAUQUELIN. Schmilzt leichter als Wachs zu einer öligen Flüssigkeit. VAUQUELIN. Kocht und verdampft unzersetzt bei mässiger Wärme. Sublimirt sich selbst im Aufbewahrungsgefässe bei geringer Temperaturdifferenz in Nadeln von einem Orte zum andern. WÖHLER (Pogg. 81, 164). Röthet, in Wasser gelöst, nicht Lackmus. TENNANT, VAUQUELIN. — Schmeckt ätzend und brennend, dem Gewürznelkenöl ähnlich, VAUQUELIN; schmeckt süsslich, TENNANT. Riecht unerträglich stechend, dem Chlor und Iod ähnlich. VAUQUELIN. Luft, welche den Dampf der Osmiumsäure enthält, greift beim Einathmen die Lungen an, bewirkt langwierige Schleimabscheidung, und erregt im Auge brennenden Schmerz. BERZELIUS. Schon äusserst kleine Mengen des Dampfes wirken heftig auf Augen und Lunge. WÖHLER. — Die Osmiumsäure schwärzt durch Reduction des Osmiums alle organische Stoffe, auch die Oberhaut, besonders wenn sie feucht sind. TENNANT, VAUQUELIN.

Os	98	75,57
40	32	24,43
OsO <sup>4</sup>	131	100,00

(OsO<sup>4</sup> = 1244,487 + 400 = 1644,487. BERZELIUS.)

**Zersetzungen.** 1. Die Osmiumsäure lässt sich ohne Zersetzung in Wasserstoffgas verdampfen; leitet man jedoch das mit dem Dampfe gemengte Wasserstoffgas durch eine Röhre, die an einem Punkte glüht, so geht hier die Reduction des Osmiums vor sich, ohne Explosion, und ohne sich in die kälteren Theile des Gemenges fortzupflanzen. — Auch die Weingeistflamme reducirt die Osmiumsäure; hält man daher ein Körnchen Osmium auf dem Rande eines Platinbleches in die Weingeistflamme, so dass diese zum Theil ungehindert neben dem Platinblech in die Höhe steigen kann, so wird dieser Theil lebhaft leuchtend, weil das zu Osmiumsäure verbrennende Osmium in die Höhe steigt, und durch die Flamme wieder zu Osmium reducirt wird, welches als fein vertheilter fester Körper das Leuchten der Flamme verstärkt (1, 486). BERZELIUS. — 2. Auf glühenden Kohlen verpufft die Säure, wie Salpeter. THÉNARD. — 3. Aus der wässrigen Lösung reducirt Phosphor das Metall. TENNANT, FISCHER. — 4. Aus der wässrigen Lösung scheiden fast alle Metalle, selbst Quecksilber, welches ein Amalgam bildet, und Silber, wel-

ghes sich schwarz überzieht, aber nicht Gold, Platin, Rhodium und Iridium, das Osmium metallisch aus. TENNANT, — Die Metalle fallen aus der reinen wässrigen Lösung nur wenig Osmium neben einem osmiumsauren Metalloxyd, dagegen aus der mit einer Säure versetzten alles. BERZELIUS. Zink, Cadmium, Zinn und Eisen fallen das Osmium aus der angesäuerten Lösung als ein blau- oder roth-schwarzes Pulver, welches lange in der Flüssigkeit schwebend bleibt und ihr eine blaue Farbe ertheilt. Dagegen legt sich das Osmium an Antimon, Wismuth, Blei, Kupfer, Quecksilber und Silber sogleich fest an, ohne die Flüssigkeit zu bläuen. Ist das Zink mit Platin in Berührung, so setzt sich das Osmium mit rothgrauer Farbe an das Glas in der Nähe des Platins. Blei bewirkt eine unvollständige Reduction und füllt zuletzt ein weißes Pulver. Silber läuft in der Flüssigkeit mit verschiedenen Farben, zuletzt schwarz an, auch in so verdünnten Lösungen, dass sie kaum Geruch zeigen; das so angelaufene Silber verliert den Osmiumüberzug erst, wenn man die Erhitzung an der Luft bis zum Glühen steigert. FISCHER (Pogg. 12, 499). — 5. Eisenvitriol reducirt das Osmium aus der wässrigen Lösung. Salzsäures Zinnoxidul ist ohne Wirkung. FISCHER. — 6. Die trockne Säure wird durch Hydrothion schon in der Kälte unter Wärmeentwicklung in Schwefelosmium und Wasser zersetzt. BERZELIUS. — 7. Die wässrige Säure wird durch wenig schwefelige Säure gelb (wahrscheinlich wegen Bildung von schwefelsaurem Osmiumoxyd); durch mehr braun (wohl von schwefelsaurem Osmiumsesquioxidul); durch noch mehr grün; durch noch mehr allmählig tief blau (schwefelsaures blaues Oxyd). BERZELIUS. — 8. Die Lösung der Osmiumsäure in stark vorwaltendem wässrigen Ammoniak schwärzt sich in der Kälte langsam, beim Erwärmen in einigen Stunden, und setzt unter langsamer Entwicklung von Stickgas Sesquioxidul-Ammoniak als einen durchsichtigen gelbbraunen Ueberzug ab. BERZELIUS. — 9. Die farblose Lösung der Osmiumsäure in Weingeist oder Aether setzt in 24 Stunden alles Osmium metallisch ab. Die in Wasser gelöste Osmiumsäure wird nicht durch Weingeist oder Aether zersetzt; dagegen durch Talg und fette Oele. BERZELIUS. Galläpfeltinctur färbt die wässrige Säure anfangs purpurn, dann dunkelblau durch Bildung von blauem Oxyd. TENNANT.

*Verbindungen. a. Mit Wasser. — Wässrige Osmiumsäure.*

— Die Säure löst sich leicht in Wasser. VAUQUELIN. Sie löst sich sehr langsam, selbst bei einer Wärme, bei der sie schmilzt. BERZELIUS. — Wasserhelle Lösung, vom Geschmack und Geruch der Säure.

*b. Mit Säuren.* Das Gemisch der Osmiumsäure mit wässrigen stärkeren Mineralsäuren ist gelbroth, riecht nach Osmiumsäure und lässt sie bei der Destillation übergehen.

*c. Mit Salzbasen zu osmiumsauren Salzen.* Wässrige Osmiumsäure treibt aus den kohlensauren Alkalien keine Säure aus. BERZELIUS. Die trocknen osmiumsauren Alkalien sind gelbroth, die wässrigen sind gelb; sie zeigen keinen Geruch nach Osmiumsäure und lassen sie beim Kochen nur zum Theil entweichen. Auch beim Glühen von osmiumsaurem Kalk oder

Natron bleibt viel Osmiumsäure zurück. — Nach FAHYT (*Compt. rend.* 19, 1110) liefern die osmiumsauren Alkalien mit schwefeliger Säure eigenthümliche Verbindungen, in welchen die Eigenschaften der Schwefelsäure versteckt sind.

#### Osmium und Phosphor.

**A. Phosphor-Osmium.** — Osmium, in Phosphordampf geglüht, nimmt ihn unter Feuerentwicklung auf. Die Verbindung ist nach starkem Glühen weiß und metallglänzend, nach sehr schwachem schwarz, durch den Strich Metallglanz erhaltend. Sie entzündet sich an der Luft bisweilen von selbst, und verbrennt ohne Flamme und Geruch nach Osmiumsäure zu phosphorsaurem Osmiumoxydul. BERZELIUS.

**B. Phosphorsaures Osmiumoxydul.** — a. Durch Verbrennen des Phosphorosmiums. In kalter Salpetersäure zum Theil mit grüner Farbe löslich; mit heißer Osmiumsäure bildend. — b. Durch Behandeln des Oxydulhydrats mit wässriger Phosphorsäure. — Dunkelblaugrün, schwierig in Wasser löslich. BERZELIUS.

#### Osmium und Schwefel.

Beim Erhitzen eines Gemenges von Osmium und Schwefel in einer Retorte verbrennt das Osmium im gebildeten Schwefeldampfe lebhaft zu Schwefelosmium. BERZELIUS. — Hydrothion fällt aus den salzsauren Lösungen sämtlicher Osmiumoxyde Schwefelosmium, aus den rosenrothen (Sesquioxydhaltenden) jedoch schwierig. Alles so erhaltene Schwefelosmium ist dunkelgelbbraun, und löst sich ein wenig in Wasser mit dunkelgelber Farbe; es löst sich leicht in Salpetersäure, und zwar bei vorwaltendem Schwefelosmium zu schwefelsaurem Oxydul, bei vorwaltender warmer Salpetersäure, wobei zugleich Osmiumsäure verdampft, zu schwefelsaurem Oxyd. BERZELIUS.

**A. Zweifach-Schwefelosmium.** —  $\text{OsS}^2$ . — Wässriges Zweifach-Chlorosmiumkalium gibt mit Hydrothion einen dunkelgelbbraunen Niederschlag, der sich in Wasser ein wenig mit gelber oder rothgelber Farbe löst. In wässrigen stinkenden oder kohlensauren Alkalien löst er sich nicht reichlicher, als in Wasser, und nach dem Trocknen gar nicht. BERZELIUS.

**B. Dritthalb-Schwefelosmium.** —  $\text{OsS}^2, \text{OsS}^3$ . — Durch Glühen des Vierfachschwefelosmiums im Vacuum. Hält auf 99 Th. (1 At.) Osmium 39,4 ( $2\frac{1}{2}$  At.) Schwefel. Wird beim Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas sehr langsam zu Osmium reducirt. Selbst nach 4stündigem Glühen hält das darüberstreichende Wasserstoffgas noch etwas Hydrothion. BERZELIUS.

**C. Dreifach-Schwefelosmium.** —  $\text{OsS}^3$ . — Die rosenrothen Lösungen des Sesquioxys werden bloß dann durch Hydrothion gefällt, wenn sie, damit gesättigt, in einer verschlossenen Flasche längere Zeit zwischen 50 und 70° hin-

gestellt werden. Ist die Lösung sehr verdünnt, oder hält sie ein fremdes Salz beigemischt, so bleibt sie selbst bei diesem Verfahren rosenroth, und beim Abdampfen entweicht das Hydrothion. BERZELIUS.

**D. Vierfach-Schwefelosmium.** —  $\text{OsS}^4$ . — Wässrige Osmiumsäure wird durch Hydrothion sogleich schwarzbraun, wird aber erst bei Säurezusatz gefällt unter vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit. Der braunschwarze Niederschlag erscheint nach dem Trocknen schwarz. — In einem luftleeren Destillationsgefäße geglüht, entwickelt er Schwefel, und zeigt dann bei einer gewissen Temperatur eine Feuererscheinung, wobei er decrepitiert und grau und metallglänzend wird, ohne dass sich dabei ein permanentes Gas entwickelt, und geht in B über. Es löst sich nicht in ätzenden, kohlensauen und Hydrothion-Alkalien.

**E. Schwefelsaures Osmiumoxydul.** — Man löst Schwefelosmium in einer unzureichenden Menge von Salpetersäure, oder Osmiumoxydulhydrat in Schwefelsäure. — Dunkelbraungrüne Lösung, beim Abdampfen eine dunkelgraubraune Masse mit dendritischen Auswüchsen lassend. Diese ist leicht in Wasser und Weingeist löslich. Die wässrige Lösung wird durch kohlensaures Ammoniak, Kali oder Natron nicht gefällt, mit welchen sie beim Abdampfen einen grünbraunen, efflorescirenden, trocken bleibenden Rückstand liefert. Hat man hierbei kohlensaures Ammoniak angewandt, so gibt der Rückstand bei der Destillation Wasser und schwefeligsames Ammoniak, und lässt graues, metallglänzendes Schwefelosmium. BERZELIUS.

**F. Schwefelsaures blaues Osmiumoxyd.** — Man versetzt wässrige Osmiumsäure mit überschüssiger schwefeliger Säure, dampft die dunkelblaue Flüssigkeit ab, wobei die überschüssige schwefelige Säure entweicht, und eine dunkelblaue rissige, doch etwas weiche Masse bleibt, die nach völligem Austrocknen Kupferfarbe erhält. — Der Rückstand gibt beim Erhitzen zuerst Wasser, dann Osmiumsäure, zuletzt viel blaues Sublimat, welches viel Schwefelsäure hält, und lässt nach vollem Glühen metallisches Osmium von blauweißem Metallganz und von der Form der angewandten Stücke. Das hierbei vorgeschlagene Ammoniak färbt sich zuerst gelb durch Osmiumsäure, dann, weil auch blaues Sublimat in das Ammoniak übergeht, purpurbraun, wird beim Abdampfen dunkelbraun, und lässt eine dunkelbraune Salzmasse, welche schwefelsaures Sesquioxidul zu enthalten scheint. — In Wasserstoffgas erhitzt, gibt der gewaschene und getrocknete blaue Rückstand Wasser, Schwefelsäure, Hydrothion und zuletzt viel blaues Sublimat, und lässt Osmium, mit wenig Schwefel verbunden. — Der blaue Rückstand löst sich nach dem völligen Eintrocknen nicht mehr ganz in Wasser, welches sich jedoch blau färbt und durch Aufnahme der überschüssigen Schwefelsäure sauer wird; das Ungelöste, mit Wasser gewaschen, dann in feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, theilt frischem Wasser wieder eine blaue Farbe mit. Vor der Eintrocknung ist das

blaue Salz in ätzenden und kohlensauren Alkalien löslich; aus dieser Lösung wird es durch Salzsäure grösstentheils gefällt, doch bleibt die darüberstehende saure Flüssigkeit durch Gehalt an Anderthalbchlorosmium braun. **BERZELIUS.** — Aus der mit Salz- oder Schwefel-Säure versetzten blauen Lösung fällt Eisen nicht alles Osmium, so dass die Flüssigkeit dunkler grün bleibt, als eine Eisenlösung, und das gefällte Osmium gibt, nach dem Waschen und Trocknen in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, Wasser, wenig blaues Sublimat und Hydrothion, hält also noch Schwefelsäure beigemischt. **BERZELIUS.**

Man erhält auch ein blaues Sublimat beim Erhitzen von Osmium, welches Schwefel hält, in Sauerstoffgas, welches weniger flüchtig, als die zugleich gebildete Osmiumsäure, und in Wasser fast unlöslich ist. Eben so beim Schmelzen von Osmiumiridium mit zweifachschwefelsaurem Kali im Destillirapparat; doch hält dieses blaue Sublimat so viel Säure, dass es sich in Wasser löst. **BERZELIUS.**

**G. Schwefelsaures Osmiumoxyd.** — Man löst Zweifachschwefelosmium in überschüssiger kalter Salpetersäure und dampft ab. Hierbei verflüchtigt sich etwas Osmiumsäure. — Dunkelgelbbrauner Syrup, in Wasser mit braungelber Farbe löslich. Die Lösung röthet stark Lackmus und schmeckt weder sauer, noch metallisch, sondern herb; sie wird durch schweflige Säure etwas blasser, ohne gebläut zu werden; sie wird durch Alkalien gefällt, und gibt mit salzsaurem Baryt einen gelben, Osmiumoxyd-haltenden Niederschlag. **BERZELIUS.**

Es gelang **VAUQUELIN** nicht, Osmium mit Iod durch Erhitzen in einer Glasröhre zu vereinigen.

#### Osmium und Chlor.

**A. Einfach-Chlorosmium.** — Das Chlorgas wirkt nicht auf kaltes Osmium ein; leitet man trocknes Chlorgas über, in einer langen Röhre erhitztes Osmium, so entsteht zuerst Einfachchlorosmium als dunkelgrünes, dann, in grösserer Entfernung vom Osmium, Zweifachchlorosmium als rothes Sublimat. — Das Einfachchlorosmium, der Luft ausgesetzt, wo es Feuchtigkeit anzieht, oder mit feuchtem Chlorgas bereitet, liefert dunkelgrüne Nadeln; es löst sich in sehr wenig Wasser zu einer schön grünen Flüssigkeit, die durch etwas mehr Wasser bald undurchsichtig wird und allmählig mit grauen wolligen Theilchen von Osmium erfüllt wird, und sich bei noch grösserer Wassermenge sogleich zersetzt, indem Osmium in bläulichen Flocken niederfällt, während im Wasser Salzsäure und Osmiumsäure gelöst bleibt. **BERZELIUS.**

Os	99	73,66
Cl	35,4	26,34
OsCl	134,4	100,00

**B. Anderthalb-Chlorosmium?** — Ist bloß in Verbindung mit Salmiak bekannt. Scheint eine braune oder purpurrothe Farbe zu besitzen. Stellt man z. B. gesättigte wässrige Osmiumsäure mit Salzsäure und Quecksilber bis zum Verschwinden des Geruchs zusammen,

und dampft die Flüssigkeit im Vacuum über Vitriolöl ab, so bleibt ein glänzender purpurner Firniss von metallischem Geschmack, die Haut schwärzend, an der Luft weich werdend, in Wasser und Weingeist löslich. Die wässrige Lösung gibt mit Alkalien zuerst ein purpurbraunes klares Gemisch, welches bei gelinder Digestion schwarzes Oxyd absetzt. BERZELIUS.

**C. Zweifach-Chlorosmium.** — Bildet sich beim Hingeleiten von Chlorgas über erhitztes Osmium als ein dunkelgelber Nebel, welcher sich als ein rothes Pulver ansetzt. War das Chlorgas feucht, oder wird das Zweifachchlorosmium der Luft dargeboten, so verwandelt es sich zuerst in einen durchsichtigen gelben Ueberzug, dann in eine dunkelzinnberrothe krystallische Masse, nicht in der Wärme der Hand schmelzend, und weiterhin in der Röhre in gelbe, sternförmig vereinigte Nadeln und Blätter, in der Wärme der Hand schmelzend, die wahrscheinlich reicher an Wasser sind, als die rothen Krystalle, vielleicht aber auch im Chlorgehalt verschieden sind. — Das Zweifachchlorosmium löst sich in wenig Wasser mit gelber Farbe; die Lösung färbt sich mit mehr Wasser grün, wird dann schnell undurchsichtig, und zersetzt sich unter völliger Entfärbung wie die des Einfachchlorosmiums. BERZELIUS.

**D. Dreifach-Chlorosmium?** — Nur in Verbindung mit Salmiak bekannt.

**E. Salzsäure Osmiumsäure.** — Durch Vermischen wässriger Osmiumsäure mit Salzsäure, oder durch Lösen des Osmiums in Salpetersalzsäure, wobei sich aber, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, viel Osmiumsäure verflüchtigt. — Gelbrothe, nach Osmiumsäure riechende Flüssigkeit, in welcher eine Zinkplatte eine schöne blaue Färbung, dann Fällung des Osmiums in schwarzen Flocken, und, wenn sie verdünnt ist, Galläpfeltinctur eine blaue Färbung hervorbringt. VAUQUELIN.

#### Osmium und Stickstoff.

**A. Salpetersaures Osmiumoxydul.** — Das Oxydulhydrat löst sich in kalter Salpetersäure mit grüner Farbe; die gesättigte Lösung trocknet beim Verdunsten zu einem grünen durchsichtigen Firniss ein. BERZELIUS.

**B. Osmiumsесquioxуdul-Ammoniak.** — Man löst Osmiumsäure in stark überschüssigem wässrigen Ammoniak, erwärmt das rothgelbe Gemisch einige Zeit in verschlossener Flasche auf 40 bis 60°, bis das Osmiumsесquioxуdul-Ammoniak unter schwarzbrauner Färbung des Gemisches sich niederzuschlagen anfängt, öffnet sie dann lose, weil sich jetzt keine Osmiumsäure mehr verflüchtigt, und weil sonst das Stickgas nicht entweichen könnte. Die Zersetzung erfolgt in der Kälte langsam, in der Wärme in 2 Stunden. Zuletzt verdampft man die dunkle Flüssigkeit, welche noch das Meiste gelöst enthält, in einem offenen Gefäße, bis alles freie Ammoniak ent-

wichen ist, und wäscht den schwarzen Niederschlag auf dem Filter aus. — Braunschwarzes Pulver. — Nach dem Trocknen erhitzt, zersetzt es sich unter Zischen und Entwicklung von Stickgas und Wasserdampf und Reduction des Metalls, wobei die Masse zum Gefäße herausgeblasen wird; wurde es zuvor mit wässrigem Kali gekocht, dann gewaschen und getrocknet, so verpufft diejenige Portion, die unmittelbar von der Hitze getroffen wird, mit einem Knalle, und schleudert das Danebenliegende unzersetzt fort. Es löst sich wenig in Säuren mit brauner Farbe. Durch Ameisensäure wird es nicht reducirt. — Nicht in Wasser löslich. BERZELIUS.

Selbst wenn man wässrigen Anderthalbchlorosmium-Salmiak mit überschüssigem kohlensauren Kali versetzt, das Filtrat zur Trockne abdampft, dann mit Salzsäure sättigt und mit Kali mischt, erhält man einen Niederschlag, welcher in der Hitze unter heftiger Gasentwicklung zersetzt wird, also immer noch Ammoniak hält. BERZELIUS.

C. *Osmiumsäures Ammoniak*. — Osmiumsäure, mit Ammoniak übergossen, vereinigt sich damit unter Wärmeerzeugung, so dass sie zu gelben Tropfen schmilzt, welche niedersinken, und zu pomeranzengelbem, nicht krystallischen osmiumsauren Ammoniak gestehen. Dieses riecht an der Luft stark nach Osmiumsäure; es löst sich in Wasser mit rothgelber Farbe, und lässt sich ohne Zersetzung aufheben, sobald kein überschüssiges Ammoniak zugefügt wird. BERZELIUS.

D. *Schwefelsaures Osmiumsesequioxydul-Ammoniak*. — Man löst das Osmiumsesequioxydul-Ammoniak in verdünnter Schwefelsäure und dampft ab. — Braun, in Wasser löslich. Die überschüssige Schwefelsäure lässt sich durch Abdampfen und Erhitzen entfernen, ohne Reduction des Osmiums; aber der Rückstand lässt beim Auflösen in Wasser etwas basisches Salz. BERZELIUS.

E. *Einfachchlorosmium-Salmiak* oder *Einfach-Chlorosmiumammonium*. — 1. Fängt man das über erhitztes Osmium geleitete Chlorgas, welches Zweifachchlorosmiumdampf beigemengt enthält, in wässrigem Ammoniak auf, und verjagt man aus der braunen Flüssigkeit durch Abdampfen das überschüssige Ammoniak, so erhält man eine gelbbraune Flüssigkeit, welche wahrscheinlich dieses Salz hält, und beim Abdampfen einen braunen Rückstand liefert, welcher, durch behutsames Erhitzen im bedeckten Tiegel vom überschüssigen Salmiak befreit, grünlich wird. — 2. Löst man Zweifachchlorosmiumkalium in wässrigem Ammoniak, so bleibt ein dunkelgrünes Pulver, welches ebenfalls Einfachchlorosmium-Salmiak zu sein scheint. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit, abgedampft und bis zur anfangenden Verdampfung des Salmiaks erhitzt, lässt Einfachchlorosmium-Salmiak, mit Chlorkalium gemengt. BERZELIUS.

F. *Anderthalbchlorosmium-Salmiak* oder *Anderthalb-Chlorosmiumammonium*. — Man löst Osmiumsesequioxydul-Ammoniak in concentrirter Salzsäure, und dampft die dunkelgelbbraune Lösung zur Trockne ab. — Braunschwarze,

amorphe, luftbeständige Masse. — Kommt, in einer Retorte erhitzt, in unvollkommenen Fluss, bläht sich auf (was durch Hinzufügen von  $\frac{1}{2}$  Salmiak verhindert wird), entwickelt Salzsäure, und lässt Osmium. — Löst sich in Wasser mit braunschwarzer Farbe, doch bleibt, wenn es zu stark erhitzt worden war, ein basisches Salz in braunen Flocken ungelöst. Aus der wässrigen Lösung fällt, selbst beim Erwärmen mit überschüssiger Säure, Zink nur einen geringen Theil des Osmiums, und Eisen gar nichts. Die Verbindung löst sich auch in Weingeist mit derselben Farbe, doch nicht so reichlich, wie in Wasser. BERZELIUS.

**G. Dreifachchlorosmium-Salmiak.** — Wahrscheinlich ist das hier zu beschreibende Salz dafür zu nehmen: Man sättigt Osmiumsäure mit wässrigem Ammoniak, übersättigt die Lösung nach einigen Tagen ruhigen Stehens bei gewöhnlicher Temperatur und bei abgehaltenem Sonnenlichte mit Salzsäure, lässt wenig Quecksilber unter öfterem Schütteln auf das Gemisch wirken, bis der Geruch nach Osmiumsäure in einigen Tagen verschwunden ist, und verdunstet die bräunlich purpurrothe Flüssigkeit nach dem Abgießen vom Quecksilber zur Trockne. — Es bleibt ein dunkelbrauner Rückstand, welcher in Weingeist gelöst wird. Hierbei bleibt eine, in Wasser mit purpurbrauner Farbe lösliche, Materie zurück, welche wahrscheinlich Anderthalbchlorosmium-Salmiak ist. Die prächtig rothe weingeistige Lösung dagegen lässt beim freiwilligen Verdunsten den Dreifachchlorosmium-Salmiak als eine braune, verworren krystallische Masse. — Dieselbe gibt bei der Destillation Salmiak und lässt Osmium; sie löst sich in wenig Wasser mit höchst dunkelrother, in mehr Wasser mit purpur- oder rosen-rother Farbe, gleich übermangansauerm Kali. Fixe Alkalien verändern in der Kälte nicht die Farbe der Lösung; bei der Digestion wird jedoch durch das freiwerdende Ammoniak eine niedrigere Oxydationsstufe hervorgebracht. BERZELIUS.

**H. Salpetersaures Sesquioxydul-Ammoniak.** — Man löst das Sesquioxydul-Ammoniak in Salpetersäure. Die in der Wärme gesättigte Lösung lässt die Verbindung als ein dunkelbraunes Pulver fallen; die saure Lösung gibt beim Abdampfen einen braunen extractähnlichen Stoff, welcher bei  $40^{\circ}$  zu derselben erdartigen braunen Substanz austrocknet. Beim Erhitzen an einem Punkte verbrennt dieselbe wie feuchtes Schiefspulver, und wirft das Osmium als ein schwarzes, nicht metallisches Pulver umher. — Löst sich wenig in kaltem Wasser, viel mehr in heißem. BERZELIUS.

Destillirt man osmiumsaures Kali mit Salzsäure, so bleibt unter Entwicklung von Osmiumsäure ein Chlorosmium, aus welchem Salmiak ein mennigrothes, sehr wenig in Wasser lösliches Salz fällt, bei dessen Glühen reines Osmium bleibt. FRÉMY. [Es ist nicht ausgemittelt, welches Chlorosmium sich in diesem Salze befindet.]



Osmium und Kalium.

**A. Osmiumoxydul-Kali.** — Bei der Zersetzung des Einfachchlorosmiumkaliums durch überschüssige Kalilauge bleibt etwas Oxydul mit schmutzig-grüngelber Farbe gelöst. **BERZELIUS.**

**B. Osmiumsesequioxydul-Kali.** — Das Osmiumsesequioxydul-Ammoniak löst sich in wässrigem ätzenden und kohlensauren Kali. **BERZELIUS.**

**C. Osmiumsesequioxid-Kali; wässriges.** — Rosenrothe Flüssigkeit (III, 831, D). **BERZELIUS.**

Hiermit kommt vielleicht folgendes rothe Salz überein, welches **FARMY Osmite de potasse** nennt: Wässriges osmiumsaures Kali, mit wenig Weingeist gemischt, färbt sich unter Wärmeentwicklung roth und setzt das Salz als rothes Pulver ab; oft wird hierbei alles Osmium in dieser Gestalt gefällt. Man wäscht das Pulver mit Weingeist, welcher nichts löst. Es krystallisirt in schön rothen Oktaedern. Hinzugefügte schwächere Säuren bewirken das Zerfallen der Säure des rothen Salzes in Osmiumsäure und schwarzes Oxyd. In kaltem wässrigem Salmiak löst sich das Salz zuerst, zersetzt sich aber dann unter Fällung eines kaum in Wasser löslichen gelben Salzes, welches, in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, reines Osmium löst. **FARMY (Compt. rend. 18, 144).**

**D. Osmiumsaures Kali.** — 1. Man mischt Osmiumsäure mit wässrigem Kali, oder sättigt Kalihydrat mit dem Dampf der Säure. **BERZELIUS.** — 2. Man glüht Osmium mit Kalihydrat oder Salpeter, wobei ein Theil der Osmiumsäure verdampft. **TENNANT.** — Die feste Verbindung ist dunkelroth. **BERZELIUS.** — Die wässrige Lösung ist gelb, und riecht wenig (nicht, **BERZELIUS**) nach Osmiumsäure. **TENNANT.**

**E. Einfach-Chlorosmiumkalium.** — a. Man löst Einfachchlorosmium nebst Chlorkalium in ganz wenig Wasser, dampft ab, zieht den Rückstand mit wenig Wasser aus, welches das überschüssige Chlorkalium größtentheils zurücklässt, und dampft ab. — Hellbraune Säulen. Weingeist reducirt daraus viel Osmium. Sucht man daher das überschüssige Chlorkalium durch Weingeist aus dem Salze auszuziehen, so ist in 1 Stunde alles Osmium in der Flüssigkeit reducirt; der nicht vom Weingeist gelöste Theil der braunen Krystalle gibt mit Wasser eine braune Lösung, welche die Haut schwärzt und nach einiger Zeit reducirtes Osmium absetzt [wegen noch anhängenden Weingeistes?]. — b. Man vermischt die wässrige Lösung des Zweifachchlorosmiumkaliums mit Weingeist, filtrirt vom gefällten Salze ab, destillirt das gelbe Filtrat, oder setzt es dem Sonnenlichte aus, wobei sich etwas Aetherisches entwickelt, und viel Osmium niederschlägt, und lässt die davon abfiltrirte Flüssigkeit freiwillig verdunsten. — An den Wandungen des Gefäßes ausgewitterte, dunkelgrüne, undeutliche Krystalle, viel leichter in Wasser, als in Weingeist, mit grüner Farbe löslich. **BERZELIUS.**

**F. Anderthalbchlorosmium-Chlorkalium.** — Noch zweifelhaft. Versetzt man gesättigte wässrige Osmiumsäure mit Kali, dann mit Salzsäure, lässt Quecksilber darauf einwirken, bis aller Geruch

verschwunden ist, und dampft das Filtrat ab, so erhält man ein mit freiem Chlorkalium gemengtes braunes Doppelsalz, wenig in Weingeist löslich. Dieses ist vielleicht das Salz F. BERZELIUS.

**G. Zweifach-Chlorosmiumkalium.** — Man erhitzt ein inniges Gemenge von gleichviel gepulvertem Osmium und Chlorkalium in einem Strome von Chlorgas bis zum anfangenden Glühen. Das Chlorgas wird langsam absorbirt; der nicht aufgenommene Theil desselben wird in Ammoniak aufgefangen, um kein Osmium zu verlieren. Man zieht aus dem gebildeten, in der Hitze schwarzen, nach dem Erkalten mennigrothen Pulver das überschüssige Chlorkalium durch wenig kaltes Wasser, löst den Rückstand in heissem Wasser und lässt freiwillig verdunsten.

Dunkelbraune, glänzende regelmässige Oktaeder, von zinnoberrothem Pulver. — Das Salz erträgt gelindes Glühen; entwickelt bei der Erweichungshitze des Glases Chlorgas nebst wenig sublimirtem Einfachchlorosmium, und lässt Chlorkalium, mit weissem metallglänzenden Osmium gemengt. Entwickelt bei der Destillation mit Salpetersäure Osmiumsäure, und lässt Salpeter nebst Chlorkalium. — Löst sich in kaltem Wasser mit citronengelber, in kochendem reichlicher mit dunkelgelber, ins Grünliche ziehender Farbe. Mit der wässrigen Lösung befeuchtetes Papier nimmt im Sonnenlichte durch Reduction eine nicht auszuwaschende blaue Farbe an. Die wässrige Lösung wird durch schweflige Säure selbst beim Kochen nicht verändert; Weingeist fällt aus ihr das Gelöste als ein zinnoberrothes Krystallmehl, wobei die Flüssigkeit gelb bleibt. BERZELIUS.

Die Verbindungen des Osmiums haben, wie BERZELIUS zeigte, Neigung sich mit denen des Iridiums zu vereinigen. So erhält man ein Gemisch von Zweifachchlorosmiumkalium und Zweifachchloriridkalium in braunschwarzen Oktaedern, wenn man das natürliche Osmiumiridium, mit Chlorkalium gemengt, in Chlorgas glüht. Die Analyse dieses Salzes ist auf der folgenden Tabelle gegeben =  $2(\text{KCl}, \text{IrCl}_2) + \text{KCl}, \text{OsCl}_2$ . — Dieses Salz, mit gleichviel kohlensaurem Natron gemengt und gegläht, entwickelt das meiste Osmium als Osmiumsäure, und lässt Iridesquioxid, mit noch etwas Osmiumoxyd, welches durch Digestion mit Salpetersäure und Glühen des hierauf reducirten Iridiums an der Luft entfernt werden kann. HERMANN (Pogg. 37, 407).

BERZELIUS.						HERMANN.		
KCl	74,8	30,53	30,46	3 KCl	223,8	30,53		
Os	99	40,51	40,64	Os	99	13,56	13,4	
3 Cl	70,8	28,97	28,60	3 Ir	198	27,00	26,6	
				6 Cl	212,4	28,97		
<hr/>				<hr/>				
KCl, OsCl <sub>2</sub>				733,8 100,00				

#### Osmium und Calcium.

**Osmiumsaurer Kalk.** — Wässrige Osmiumsäure bildet mit Kalk eine hellgelbe Flüssigkeit, welche mit Galläpfelaufguss einen dunkelrothen Niederschlag gibt. TENNANT. — Wenig Ameisensäure färbt die Lösung metallisch blau. FR. WEISS u. DÖRCKEINER (Ann. Pharm. 14, 17). — Die von überschüssigem Kalk-

wasser aufgefangenen Dämpfe der Osmiumsäure (III, 704, Nr. 20) erzeugen gelbe Flocken. VAUQUELIN.

#### Osmium und Zinn.

**Osmiumsaurer Zinn?** — Osmiumsaurer Kalk fällt salzsaures Zinn braun. TENNANT.

#### Osmium und Blei.

**Osmiumsaurer Bleioxyd.** — Osmiumsaurer Kalk fällt Bleisalze gelbbraun. TENNANT.

#### Osmium und Kupfer.

**Osmium-Kupfer.** — Sehr dehnbar, leicht in Salpetersalzsäure löslich; die Lösung gibt bei der Destillation Osmiumsäure. TENNANT.

#### Osmium und Quecksilber.

**A. Osmium-Amalgam.** — Indem man wässrige Osmiumsäure durch Quecksilber zersetzt; das so erhaltene weiche Amalgam wird fester, wenn man den Ueberschuss des Quecksilbers auspresst. Beim Destilliren dieses Amalgams bleibt das metallische Osmium in Pulvergestalt zurück. TENNANT.

**B. Osmiumsaurer Quecksilber.** — Osmiumsaurer Kalk fällt die Quecksilberlösungen weiß. TENNANT.

**C. Einfachchlorosmium-Quecksilber.** — Beim Hinstellen der in wässriger Salzsäure gelösten Osmiumsäure mit Quecksilber hört endlich die weitere Reduction auf, und die bräunliche Flüssigkeit lässt beim Verdunsten ein durchsichtiges, glänzendes, purpurrothes amorphes Salz von metallischem Geschmack. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Eisen oder Zink bloß Quecksilber, während Einfachchlorosmium-Eisen oder Einfachchlorosmium-Zink gelöst bleibt. BRAZELIUS.

#### Osmium und Gold.

**Osmium-Gold.** — Sehr dehnbare Legirung, die sich gegen die Salpetersalzsäure wie das Osmiumkupfer verhält. TENNANT.

#### Osmium und Iridium.

**A. Osmium-Iridium.** — Findet sich natürlich (III, 700). — Nach BRAZELIUS theils  $\text{IrOs}$ , theils  $\text{IrOs}^3$ , theils  $\text{IrOs}^4$ . — Aber welches auch das Mischungsverhältniß, das spec. Gewicht und das Verhalten in der Weingeistflamme sein möge, so bleibt die Krystallform dieselbe, nämlich Fig. 185 u. 187. Die Säulen sehr verkürzt.  $r:p = 118^\circ$ ;  $r:s = 152^\circ$ . Spaltbar nach p. Demnach müssen Iridium und Osmium isomorph sein. G. ROSK (Pogg. 39, 453; 54, 537). SCHOEN BOURNON gab diese Form an.

Das Osmiumiridium ist äußerst hart und spröde, von 16,4 bis 21,1 spec. Gew., von der Farbe des Platins und meistens lebhaft glänzend. An der Luft erhitzt, entwickelt es um so leichter Osmiumsäure, je osmiumreicher es ist, und wird in diesem Falle matt. Es liefert bei längerem Glühen mit Salpeter oder mit Kalihydrat und Salpeter, unter

Verfälschung eines Theils der Osmiumsäure, osmiumsaures und Iridsesquioxydul-Kalk. Nach FASCHEN (*Pogg.* 16, 258) wird es durch salpetersauren Kalk viel leichter, schon bei schwachem Glühen zersetzt. Salpetersalzsäure wirkt kaum auf das Osmiumiridium. — Um aus einer Probe das Osmium auszutreiben und den Iridgehalt zu bestimmen, lässt man zu dem im Tiegel glühenden Erze von Zeit zu Zeit mittelst eines Platindraths mit Oehr einen Tropfen Terpenthinöl laufen, worauf man jedesmal zudeckt, dann wieder einige Zeit öffnet. Das Oel reducirt unter Feuerentwicklung die oxydirten Metalle, und beim Öffnen verbrennt und oxydirt sich die Kohle nebst dem Osmium, welches bei öfterer Wiederholung des Verfahrens völlig entweicht. Doch geht dieses nur bei  $\text{IrO}_3$  oder  $\text{IrO}_4$ , nicht bei  $\text{IrO}$ . BERZELIUS.

Die von G. ROSK untersuchten Krystalle waren folgende:

a. Von Newiansk. Von 19,386 spec. Gew. und der Härte des Quarzes; zinnoberfärbig; verändert sich nicht auf der Kohle vor dem Löthrohr, und riecht nicht nach Osmium; gibt beim Schmelzen mit Salpeter schwachen Geruch nach Osmium; löst sich nicht in schmelzendem Phosphorsalz und in Salpetersäure.

b. Von Nischne Tagil. Von 21,118 spec. Gew. und der Härte des Quarzes; bleigrau; verliert auf der Kohle vor dem Löthrohr seinen Glanz, schwärzt sich etwas und verbreitet durchdringenden Osmiumgeruch; mit der Platinzange in die Weingeistflamme gehalten, macht es dieselbe lebhaft leuchtend mit gelbrother Färbung.

BERZELIUS (*Pogg.* 32, 232) unterscheidet folgende Arten von Osmiumiridium:

a. *Brasilisches*. Kleine unregelmässige Körner, gleichsam angestrichen, bisweilen platt, glatt, weiss und glänzend, von 16,445 spec. Gew. (19,5, WOLLASTON).

b. *Sibirisches*. Macht oft die Hauptmasse des Platinerzes aus, besonders des von Katharinenburg, Slatoust und Kischtin. —  $\alpha$ . Dem brasilischen ähnlich, von 18,645 bis 19,25 spec. Gew. —  $\beta$ . Das gewöhnlichste: Ungefähr  $\text{IrO}_3$ . Platte, glatte, glänzende Blättchen, glasitzend, einen Eindruck in die Stahlplatte hervorbringend, auf der sie zerbrochen werden, von 19,25 spec. Gew. In einem Platinlöfl gelüht, bewirken sie nur ein Augenblickliches Leuchten der Weingeistflamme (III, 622, unten). —  $\gamma$ . Krystallisirt, theils  $\text{IrO}_3$ , theils  $\text{IrO}_4$ , in einzelnen Körnern durch einander gemengt. Gibt beim Glühen im Platinlöfl sehr viel Osmiumsäure, und erhält dadurch ein verbranntes Ansehen und eine dunklere Farbe. Die Körner, welche  $\text{IrO}_4$  sind, zersetzen sich beim Erhitzen an der Luft viel schneller, als die, welche  $\text{IrO}_3$  sind, wiewohl sie vorher in Ansehen und Farbe keinen Unterschied zeigen. — Da die osmiumreicheren Krystalle nach G. ROSK 21,118 spec. Gew. haben, also das Osmiumiridium um so specifisch schwerer ist, je mehr das Osmium vorwaltet, so scheint dieses im dichten Zustande ein gröfseres spec. Gewicht zu haben, als das Iridium. So weit BERZELIUS.

	Katharinenburg.		Thomson.	
	b, $\beta$ .	$\gamma$ . Krystallisirt.	$\gamma$ . Krystallisirt.	Amerika.
Pd	Spur			
R	3,15			
Ir	46,77	25,1	20	75,00
Os	49,34			25,10
Fe	0,74			2,77
	100,00			102,87

Manches Osmiumiridium hält etwas Gold. WÖHLER.

Das Osmiumiridium lässt sich nach TENNANT mit Wismuth, Zink, Zinn, Blei, Kupfer, Silber und Gold zusammenschmelzen. — Hierbei findet keine eigentliche Verbindung statt, sondern die Körner des Osmium-

Gmelin, Chemie B. III.

Iridium werden bloß vom andern Metall eingehüllt, und bleiben beim Auflösen desselben in Säuren unverändert zurück. BERZELIUS. — WÖHLER (*Ann. Pharm.* 30, 336) fand Osmiumiridium in verarbeiteten Golde. — 1 Th. Osmiumiridium gibt nach FARADAY u. STODART (*Ann. Chim. Phys.* 21, 78) mit 38,3 Eisen ein bläuliches Gemisch, welches, ohne allen Kohlengehalt, sich gleich dem Stahl etwas härten lässt, und welches viel langsamer rostet, als Stahl. — Mit Stahl scheint sich das Osmiumiridium nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen zu lassen.

**B. Eisenchromoxyd-Iridosmiumoxydul?** — Irit. — Findet sich im Gedingen-Platin des Urals, und füllt bei größeren Platinmassen oft die Zwischenräume zwischen den einzelnen Körnern aus. Bleibt beim Auflösen solchen Platins in Salpetersalzsäure, mit Titaneisen, Chromeisen und Hyacinthen gemengt, zurück, und lässt sich von diesen vermöge seiner größeren Leichtigkeit durch Schlämmen scheiden. — Zarte, stark glänzende, schwarze graphitartige Schuppen von 6,056 spec. Gew. und vom Magnet anziehbar. — Wird völlig zersetzt beim Glühen seines Gemenges mit Chlorkalium in einem Strom von Chlorgas, wodurch ein dunkelbraunes, völlig mit rother Farbe in Wasser lösliches Pulver erhalten wird; die Lösung setzt bei der Verdünnung rothschwarze Oktäeder von Zweifachchlorosmiumkalium und Zweifachchloriridkalium ab, während Anderthalbchloreisen und Anderthalbchlorchrom gelöst bleibt. Beim Schmelzen mit Salpeter wird er unter Entwicklung von Osmiumsäure oxydirt. Er löst sich in keiner Säure. HERMANN (*J. pr. Chem.* 23, 276).

Ungefähre Berechnung.			HERMANN.	
		a	b	
10 IrO	1070	60,66	60,60	Ir <sup>2</sup> O <sup>3</sup> 62,86
2 OsO	214	12,13	10,80	10,80
3 Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	240	13,60	13,89	FeO 12,50
3 Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	240	13,61	13,70	13,70
Mn <sup>2</sup> O <sup>3</sup>			Spur	Spur
	1764	100,00	98,49	99,86

Unter a ist HERMANN's Analyse aufgeführt, so wie er sie gegeben hat; unter b ist das von ihm angenommene Iridsesquioxidul als Oxydul und das von ihm angenommene Eisenoxydul als Oxyd berechnet, um die Analyse der vorstehenden Berechnung anzupassen. Hiernach wäre die Formel 2(IrO; OsO), (Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>; Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>), oder genauer: 3IrO, Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> + 2(1/2 IrO, 1/2 OsO), Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. Ihrer Annahme steht der Magnetismus des Irit entgegen, wenn dieser nicht von beigemengtem Chromeisen abzuleiten ist. — Die von HERMANN gegebene Formel ist: OsO, 3Ir<sup>2</sup>O<sup>3</sup> + 4FeO, 3Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>; die von BERZELIUS (*Jahresber.* 23, 191): FeO, 3Ir<sup>2</sup>O<sup>3</sup> + FeO, OsO<sup>2</sup> + 3(FeO, Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>).

*Ende des dritten Bandes.*

## Verbesserungen für den zweiten Band.

Seite	Zelle	
97	17	v. u. st. 2 u. 2gliedrigen l. 2 u. 1gliedrigen
195	15	— st. mit Schwefel l. mit 2 Th. Schwefel
223	17	v. o. st. $MgO, HO + 2(MgO, CO_2 + 2Aq)$ l. $MgO, HO + 2(MgO, CO_2 + Aq)$
350	11	v. u. st. die Fluorsiliciummetalle l. die löslichen Fluorsiliciummetalle
362	7	v. o. st. Mutterlauge l. Natronlauge
363	16	v. u. st. Zechstein l. Pechstein
413	15	v. o. st. + Aq. — Xsystem l. + 4Aq. — Xsystem
475	19	v. u. st. sind roth l. sind gelb oder gelbroth
494	26	— st. rothbraun l. rostbraun
526	4	— st. mit einfach und zwei- l. mit zwei-
551	3	v. o. st. in Vitriolöl l. in erwärmtem Vitriolöl
592	17 bis 24	v. o. Das hier beschriebene Verfahren von Wöhlmann bezweckt nicht die Darstellung des Metalls, wie hier irrthümlich angegeben wurde, sondern die des Oxyduls. Daher bezieht sich auch die auf derselben Seite Zelle 16 u. 17 v. u. befindliche Angabe Wöhlmann's: <i>Schwarzes Krystallpulver</i> nicht auf das Metall, sondern auf das Oxydul.
668	13	v. u. st. helle Purpurfarbe l. satte Purpurfarbe
790	17	v. o. st. Alkalimetall l. Schwefel-Alkalimetall
749	15	v. u. st. 1 Th. trocknem l. 8 Th. trocknem
748	6	v. o. st. H. Rose l. A. Rose
778	1	— st. antimonsaurem Kali l. antimonsaurem Natron
—	2	— st. Schwefelantimonkalium l. Schwefelantimonnatrium
779	10	— nach: sind l. im gewässerten Zustande
794	1	v. u. st. mit 6 Salpeter l. mit 3 Salpeter
829	26	v. o. st. wasserfreie Tellursäure l. natürliches Tellursilber

## Verbesserungen für den dritten Band.

75	17	v. o. st. Einfachchlorzinn - Ammoniak l. Einfachchlorzinn-Salmiak
193	3	— nach Robeisen l. in Salz- oder Schwefel-Säure
219	10	— st. Eisenoxydul l. Eisenoxydoxydul
220	28 bis 25	v. u. Der Satz von: Wird bis: <i>Eisenoxydul</i> ist zu tilgen.
240	9	v. o. st. $1\frac{1}{2}$ At. l. $\frac{1}{4}$ At.
261	20	— st. Wolfram l. Chromeisenstein
283	12	v. u. st. dass es l. dass er
308	16	v. o. st. Fünftel l. Zweifünftel
338	2	v. u. st. Das nach (2) l. Das nach (1)
357	19	— st. + $NiSO_4, SO_3$ l. $NiO, SO_3$
379	12	v. o. st. Als l. Gediengen, als Oxydul, als Oxyd, als
452	12	— st. raschem l. langsamem
493	11	— st. Quecksilbersublimat l. Quecksilber sublimirt
512	3	— st. schwefelsaures l. salzsaures
529	2	v. u. st. Ueber $100^\circ$ l. Unter $0^\circ$
533	26	v. o. st. Salzsaures l. Salpetersaures
535	4	v. u. st. Der Niederschlag l. Der weisse Niederschlag
544	5	— st. und 2 Maafs l. und ungefähr 2 Maafs

Seite Zeile

- 530 21 v. u. Was hier und an einigen andern Stellen nach der älteren Bezeichnung *basisch-salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak* genannt ist, möchte  $\text{HgNH}^2 + 2\text{HgO}$ ,  $\text{NO}^5$  sein.
- 545 1 v. o. st. Zweifach l. Einfach
- 593 7 — st. Chlorsilber-Iod l. Chlor-Iodsilber
- 640 19 v. u. st. 2gliedrigen l. 1gliedrigen
- 766 10 v. o. st. rend, zerflüßlich l. rende, zerflüßliche
- 799 19 v. u. st.  $2\text{R}^2\text{Cl}^3$  210,2  
l.  $\text{R}^2\text{Cl}^3$  210,2
- 806 13 — st. Salpetersaures Iridsesquioxydul l. Schwefelsaures Iridsesquioxydul.









